

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**SI LARBI Karima**  
**DJEDDI Fatima Zohra**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière : GENIE DES PROCEDES  
Spécialité : Génie Chimique

**Analyse de la cinétique des réactions de  
cémentation électrochimique du cuivre et de  
l'argent par le zinc (plaque et poudre)**

Soutenu le : 30 / 09 / 2018

Devant le jury composé de :

LOUNICI Hakim	Professeur	UAMO, Bouira	Président
AMOURA Damia	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
ZIANI Salima	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
ZAABAR Aïda	MCB	UAMO, Bouira	Encadreur

## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université Akli Mohand OULHADJ-Bouira.

Nous avons le plaisir d'exprimer nos remerciements à tous ceux qui nous ont accompagnés au cours de la réalisation de ce mémoire.

En premier lieu, nous tenons à exprimer nos remerciements et reconnaissances, les plus distingués, envers notre promotrice Madame **ZAABAR Aïda**, qui a dirigé ce travail, pour son soutien, ses qualités humaines, ses précieux conseils, ses encouragements et sa patience durant la réalisation de ce travail.

Nous adressons nos respectueux remerciements à Monsieur **LOUNICI Hakim**, Professeur à l'Université de Bouira, d'avoir accepté la présidence du ce jury.

Nos vifs remerciements vont également à Mesdames **AMOURA Damia** et **ZIANI Salima**, Maîtres de conférences à l'Université de Bouira, de nous avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Nos remerciements vont aussi à tout le personnel du laboratoire de Génie des procédés ainsi que le laboratoire de science de la matière de l'Université de Bouira.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à notre formation et à la réalisation de ce mémoire, et dont les noms ne figurent pas dans ce document.

Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de nos profondes estimés gratitude.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Celle qui a consacré sa vie et souffert pour veiller à mon bien être,  
à la source de ma réussite, à ma chère mère. Que dieu la garde.*

*Mes parents qui m'ont soutenu avec leurs encouragements et qui  
m'ont mené à cet aboutissement, en hommage affectueux.*

*A mes chers sœurs et frères.*

*A toute ma famille.*

*Ma copine Brahimí Daouía.*

*DJEDDI Fatíma Zohra*

## *Dédicaces*

*A Dieu tout puissant de m'avoir donné santé : physique et morale*

*A mes très chers parents (mon père, paix pour son âme) qui ont  
beaucoup sacrifié pour faire de moi ce que je suis*

*A mon cher mari Brahim pour ses encouragements, sa patience, son  
appui et son soutien moral tout au long de ce travail*

*A mes chers enfants Ikram, Sabah, Saïd Abdeljalil et Nour Elyakin  
pour leur présence quotidienne dans ma vie*

*A mon frère et mes sœurs pour leur soutien moral*

*A la mémoire de mes grands parents*

*A tous mes amis (es) pour leur soutien psychologique*

*A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce  
travail, je dédie ce modeste travail.*

*SI LARBI Karima*

# Sommaire

Liste des figures .....	III
Liste des tableaux .....	V

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>4</b>
I.1.2. Généralité sur les métaux lourds .....	4
I.1.3. Définition .....	4
I.1.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds .....	5
I.1.5. Toxicité des métaux lourds .....	5
I.1.6. Origine des métaux lourds.....	6
I.1.6.1. Origine naturelle .....	6
I.1.6.2. Origine anthropique.....	6
I.1.7. Les normes en vigueur .....	8
I.1.8. Omniprésence de quelques métaux lourds .....	9
I.1.8.1. Le zinc .....	9
I.1.8.1.1. Effet du zinc sur la santé humaine .....	9
I.1.8.1.2. Effet du zinc sur l'environnement .....	10
I.1.8.2. Le cuivre.....	10
I.1.8.2.1. Effet du cuivre sur la santé .....	11
I.1.8.2.2. Effet du cuivre sur l'environnement .....	12
I.1.8.3. L'argent .....	13
I.1.8.3.1. Présence dans l'environnement .....	14
I.1.8.3.2. Effets de l'argent sur la santé .....	14
<b>I.2. Techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds .....</b>	<b>14</b>
I.2.1. Procédé de transfert liquide-solide .....	15
I.2.1.1. Précipitation.....	15
I.2.1.2. Electrolyse .....	15
I.2.1.3. Echange d'ions .....	16
I.2.1.4. Adsorption .....	16
I.2.1.5. Coagulation-floculation .....	16
I.2.1.6. La cémentation .....	17
I.2.1.6.1. Analyse de la littérature .....	17
a. Définition de la réaction de cémentation .....	17
b. Analyse thermodynamique des réactions de cémentation.....	18
c. Diagrammes potentiel-pH du Cuivre et du Zinc .....	20
d. Mécanismes des réactions de cémentation .....	22
e. Cinétique de cémentation .....	23
I.2.1.6.2. Méthode d'étude de la cinétique des réactions de cémentation.....	23
I.2.1.6.3. Facteurs compliquant les études cinétiques sur poudre .....	23
<b>I.3. Conclusion.....</b>	<b>24</b>

# Sommaire

## Chapitre II : Méthodes et dispositif expérimental

<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>25</b>
<b>II.2. Dispositif expérimental</b> .....	<b>25</b>
II.2.1. Dispositif expérimental de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc .....	25
II.2.2. Dispositif expérimental de la cémentation de l'argent par la poudre du zinc .....	26
II.2.3. Dispositif expérimental de la cémentation du cuivre et de l'argent par une plaque de zinc .....	26
II.2.4. Dispositif expérimental de l'étude de l'effet de la température.....	27
<b>II.3. Méthodes d'analyses</b> .....	<b>27</b>
II.3.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible .....	27
II.3.2. Méthode volumétrique (dosage) .....	30
<b>II.4. Conditions opératoires</b> .....	<b>31</b>
II.4.1. Solution cuivrique.....	31
II.4.2. La masse de la poudre de zinc .....	31
II.4.3. Préparation des surfaces.....	31
II.4.4. Solution d'argent.....	32
II.4.5. Solution de bromure de potassium.....	32
<b>II.5. Procédure expérimentale</b> .....	<b>32</b>

## Chapitre III : Résultats et discussions

<b>III.1. Introduction</b> .....	<b>33</b>
<b>III.2. Etude de la cinétique de cémentation du cuivre par la poudre de zinc</b> .....	<b>33</b>
III.2.1. Influence de la masse de la poudre de zinc .....	33
III.2.2. Influence de la concentration initiale en ions cuivre .....	37
III.2.3. Effet du pH de la solution.....	39
III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation .....	41
III.2.5. Influence de la température .....	42
<b>III.3. Etude de la cinétique de cémentation du cuivre sur une plaque de zinc</b> .....	<b>45</b>
III.3.1. Effet de la concentration initiale en ions cuivre .....	45
III.3.2. Effet de la température .....	46
<b>III.4. Etude de la cinétique de cémentation d'argent par le zinc</b> .....	<b>49</b>
III.4.1. Effet de la concentration initiale en ions argent .....	49
III.4.2. Influence du pH de la solution.....	51
III.4.3. Influence de la température .....	52
<b>Conclusion générale et perspectives d'étude</b> .....	<b>54</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>56</b>

# Liste des figures

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>Figure I.1</b> : Schéma d'une cellule électrolytique simple.....	15
<b>Figure I.2</b> : Schématisation du modèle de micro-piles.....	18
<b>Figure I.3</b> : Diagrammes potentiel-pH <b>(a)</b> du Cuivre et <b>(b)</b> du Zinc .....	21
<b>Figure I.4</b> : Illustration des différentes étapes d'une réaction de cémentation : système Cu/Z ..	22

## Chapitre II : Méthodes et dispositif expérimental

<b>Figure II.1</b> : Schéma de l'installation (floculateur jar test).....	25
<b>Figure II.2</b> : Schéma de l'installation de la cémentation de l'argent par la poudre de zinc .....	26
<b>Figure II.3</b> : Schéma de l'installation de la cémentation des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Ag}^+$ par une plaque de zinc .....	26
<b>Figure II.4</b> : Dispositif expérimental de l'étude de l'effet de la température .....	27
<b>Figure II.5</b> : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible.....	27
<b>Figure II.6</b> : Spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU 1280) .....	29
<b>Figure II.7</b> : Courbe d'étalonnage du cuivre.....	29
<b>Figure II.8</b> : Montage de la méthode volumétrique .....	30
<b>Figure II.9</b> : pH-mètre AD1020 .....	31

## Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Figure III.1</b> : Evolution temporelle de la concentration en ion cuivre en fonction de la masse du zinc pendant la cémentation dans la solution aqueuse contenant $10^{-2}$ M de $\text{CuSO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}$ (pH=2), $\omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$ et $T=20^\circ\text{C}$ .....	34
<b>Figure III.2</b> : Variation de $\log \frac{C_{\text{Cu}}^0}{C_{\text{Cu}}}$ en fonction du temps à différentes masses de zinc (résultats déduits de la figure III.1).....	36
<b>Figure III.3</b> : Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de sa concentration initiale pendant la cémentation par la poudre de zinc dans la solution contenant 0,5 g de zinc, $\text{H}_2\text{SO}$ (pH=2), $\omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$ et $T=20^\circ\text{C}$ .....	37
<b>Figure III.4</b> : Variation de $\log \frac{C_{\text{Cu}}^0}{C_{\text{Cu}}}$ en fonction du temps et de la concentration initiale en $\text{Cu}^{2+}$ (résultats déduits de la figure III.1) .....	38

## Liste des figures

<b>Figure III.5 :</b> Schéma montrant l'influence du dépôt du cuivre sur l'oxydation du métal sacrificiel (Zn), donc sur sa cinétique .....	39
<b>Figure III.6 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ion $\text{Cu}^{2+}$ en fonction du pH initial dans la solution aqueuse contenant $10^{-2}$ M de $\text{CuSO}_4$ , 0,5 g de zinc. $\omega = 1000 \text{ tr.min}^{-1}$ et $T=20^\circ\text{C}$ .....	40
<b>Figure III.7 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ion cuivre en fonction de la vitesse d'agitation.....	41
<b>Figure III.8 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ions de cuivre en fonction de la température dans la solution aqueuse contenant $10^{-2}$ M de $\text{CuSO}_4$ , 0,5 g de zinc et $\omega=100 \text{ tr.min}^{-1}$ .....	43
<b>Figure III.9 :</b> Courbes cinétiques donnant la variation de $\log \frac{C_{\text{Cu}}^0}{C_{\text{Cu}}}$ en fonction du temps.....	44
<b>Figure III.10 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre pendant la cémentation par la plaque de zinc .....	45
<b>Figure III.11 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la température dans la solution aqueuse contenant $10^{-2}$ M de $\text{CuSO}_4$ et $\text{H}_2\text{SO}_4$ (pH=2).....	47
<b>Figure III.12 :</b> Courbes cinétiques donnant la variation de $\log \frac{C_{\text{Cu}}^0}{C_{\text{Cu}}}$ en fonction du temps.....	48
<b>Figure III.13 :</b> Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ pour la réaction de cémentation de cuivre sur la plaque de zinc .....	49
<b>Figure III.14 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ions $\text{Ag}^+$ en fonction de sa concentration initiale pendant la cémentation par le zinc (pH=2) .....	50
<b>Figure III.15 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ions argent en fonction du pH de la solution pendant la cémentation : (a) par la poudre de zinc (0,5 g et $150 \text{ tr.min}^{-1}$ ) et (b) sur la plaque de zinc dans la solution aqueuse contenant $10^{-2}$ M de $\text{AgNO}_3$ et $T=20^\circ\text{C}$ .....	51
<b>Figure III.16 :</b> Evolution temporelle de la concentration en ions $\text{Ag}^+$ en fonction de la température pendant la cémentation (a) par la poudre de zinc et (b) sur la plaque de zinc dans la solution aqueuse contenant $10^{-2}$ M de $\text{AgNO}_3$ et pH=3,3.....	53



# Liste des tableaux

## Chapitre I : Synthèse bibliographique

<b>Tableau I.1</b> : Classification périodique des éléments .....	5
<b>Tableau I.2</b> : Principales industries de rejets des métaux .....	7
<b>Tableau I.3</b> : Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds .....	7
<b>Tableau I.4</b> : Normes de rejet d'effluent en Algérie .....	8
<b>Tableau I.5</b> : Caractéristiques physicochimique du zinc .....	9
<b>Tableau I.6</b> : Propriétés physicochimiques du cuivre .....	11
<b>Tableau I.7</b> : Propriétés physicochimiques d'argent.....	13

## Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Tableau III.1</b> : Rendement de récupération du cuivre par la poudre de zinc en fonction de la masse de Zn après 60 min de cémentation .....	35
<b>Tableau III.2</b> : Valeurs de la constante cinétique .....	36
<b>Tableau III.3</b> : Rendement de récupération du cuivre par la poudre de zinc en fonction de la concentration initiale après 60 min de cémentation .....	37
<b>Tableau III.4</b> : Valeurs de la constante cinétique (k) .....	38
<b>Tableau III.5</b> : Rendement de récupération du cuivre par la poudre de zinc en fonction du pH initial après 60 min de cémentation.....	40
<b>Tableau III.6</b> : Rendement de récupération du cuivre par le zinc après 60 min de cémentation à différentes vitesses d'agitations.....	42
<b>Tableau III.7</b> : Rendement de récupération du cuivre sur la poudre de zinc en fonction de la température après 60 min de cémentation .....	43
<b>Tableau III.8</b> : Valeurs de la constante cinétique (k) .....	45
<b>Tableau III.9</b> : Rendement de récupération du cuivre sur une plaque de zinc en fonction de sa concentration initiale après 60 min de cémentation .....	46
<b>Tableau III.10</b> : Rendement de récupération du cuivre sur une plaque de zinc en fonction de la température après 60 min de cémentation .....	47
<b>Tableau III.11</b> : Valeurs de la constante cinétique (k) .....	48
<b>Tableau III.12</b> : Rendement de récupération de l'argent par le zinc en fonction de sa concentration initiale après 60 min de cémentation .....	50
<b>Tableau III.13</b> : Rendement de récupération de l'argent par le zinc en fonction du pH .....	52
<b>Tableau III.14</b> : Rendements de récupération de l'argent par le zinc après 60 min de cémentation à différentes température .....	53

## *Introduction générale*

---

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds, etc.) ou agricole (pesticides, engrais, etc.) susceptibles de créer des nuisances importantes.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agroalimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries, etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques. Les métaux lourds rejetés dans l'environnement par diverses sources (naturelles ou industrielles) sont pour la plupart toxiques mêmes à de très faibles concentrations et non biodégradables [1].

Nous considérons un métal lourd tout métal ayant une masse volumique élevée, supérieure à  $7 \text{ g.cm}^{-3}$ , ou tout métal ayant un numéro atomique élevé (supérieur à celui de magnésium ( $Z = 12$ )).

Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As), de l'argent (Ag) et du titane (Ti) [2]. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) [3]. Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au zinc des gouttières ou au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique ; les sources de contamination le sont par conséquent aussi. Durant toutes les phases d'élaboration, d'utilisation et/ou de recyclage de ces produits, des métaux sont rejetés dans l'environnement, soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère transportés par les vents, associés aux aérosols avant de se déposer par voie sèche ou humide à la surface de la terre ou de l'océan.

Afin de préserver l'environnement et notamment les ressources en eau de cette pollution, des efforts doivent être entrepris dans l'ensemble des secteurs d'activité et en particulier dans le monde industriel qui est la principale source de pollution.

Durant les dernières décennies, beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de décontamination des métaux lourds telle que la précipitation, l'électrolyse, la filtration membranaire, l'extraction avec des solvants, la sédimentation, l'échange d'ions, l'adsorption et des techniques électrochimiques (cimentation). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatil.

Parmi ces méthodes, la cimentation électrochimique qui est une méthode de récupération efficace, économique et facile à mettre en œuvre, présente un intérêt croissant et répond parfaitement à ces prérogatives. En effet, elle consiste à réduire un métal plus noble sur un autre moins noble sans imposition de courant. Ce mode de réduction dont le principe est extrêmement simple résulte de la mise en œuvre en contact d'une solution d'un métal noble (l'oxydant) avec un métal moins noble (le réducteur) pour que la réaction se produise [4].

La cimentation, aussi appelée réaction de déplacement, ou encore réaction de réduction par contact est une opération largement utilisée dans le domaine de l'hydrométallurgie pour :

- la récupération des métaux précieux (or, argent et platine) dans les solutions de lessivage des minerais ;
- l'élaboration des revêtements métalliques ;
- la fabrication des poudres métalliques ;
- la dépollution des effluents industriels ;
- la purification des bains électrolytiques ;
- le plaquage métallique.

Dans ce contexte, ce mode de formation de dépôts métalliques continu à faire l'objet d'un nombre très important d'études [5-9]. 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'électrometallurgie 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 [10,11].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la récupération des métaux cuivre et argent par la cémentation sur du zinc en plaque et en poudre, en milieu acide. Le choix des systèmes ( $Cu^{2+}/Zn$ ) et ( $Ag^+/Zn$ ) 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 et de l'argent, en tant que matières premières, ne cesse d'augmenter et comme ils sont considérés comme des métaux précieux et nobles, il ressort qu'il est intéressant de les récupérer et de les valoriser afin de les recycler.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre fait le point bibliographique sur les métaux lourds et les aspects cinétiques des réactions de cémentation rencontrées dans la littérature.

Les techniques de mesure et d'analyse utilisées pour l'étude des réactions de cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc ainsi que la description de l'installation expérimentale font l'objet du deuxième chapitre.

Les résultats expérimentaux de la cinétique des réactions de cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc ainsi que les interprétations et leurs confrontations aux résultats trouvés dans la littérature sont présentés dans le troisième chapitre.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives de l'étude.

## I.1. Introduction

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en très faibles quantités. 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.

La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux aux normes admises. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants. Parmi ces procédés, on peut citer la cémentation.

### I.1.2. Généralité sur les métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $7 \text{ g.cm}^{-3}$  [12]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt et manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [13].

### I.1.3. 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 définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 7 ;
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du magnésium ( $Z = 12$ ) (tableau I.1) ;
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ ).

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) [14].

**Tableau I.1.** Classification périodique des éléments [15].

Bloc s												Bloc p					
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr		

#### I.1.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [16].

#### I.1.5. Toxicité des métaux lourds

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 sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en

métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.).

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes [17].

### **I.1.6. Origine des métaux lourds**

Les études actuelles prouvent l'importance du rôle joué par l'homme dès les cycles biogéochimique des métaux lourds.

Si les épurations volcaniques, les météorites, les phénomènes d'altération des roches par érosion éolienne, etc. constituent autant de sources naturelles d'émission, la mobilisation des éléments traces métalliques par l'homme dans la biosphère leur est comparable voire supérieure [18].

#### **I.1.6.1. Origine naturelle**

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique et l'altération des continents. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [19].

#### **I.1.6.2. Origine anthropique**

Les métaux sont énormément utilisés dans l'économie mondiale. Ainsi, l'extraction et l'utilisation de matières premières, comme les combustibles fossiles par exemple, sont des sources de contamination communes. De nos jours, plusieurs activités humaines ont conduit à une augmentation de la pollution par les métaux lourds. Ainsi les domaines les plus polluants sont :

- **L'agriculture** et l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers, etc.
- **L'industrie** et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides,
- **L'urbanisation** et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile et de la combustion de sources d'énergie fossile, etc. [20].

Les principales industries sont illustrées dans le tableau I.2.

**Tableau I.2.** Principales industries de rejets des métaux lourds [21].

<b>Types d'industries</b>	<b>Types de métaux lourds</b>
Combustibles minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu).
Combustion du pétrole	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Sélénium (Se), Zinc (Zn).
Combustion de charbon	Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Combustion fioul lourd	Mercure (Hg).
Combustion biomasse	Cadmium (Cd).
Incinération des déchets	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Production de verre	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se).
Fabrication de certains verres (cristal)	Plomb (Pb).
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Métallurgie non ferreux	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Fonderie	Chrome (Cr).
Production de zinc	Cadmium (Cd).
Industrie du chlore	Mercure (Hg).
Production de ciment	Chrome (Cr).
Fabrication de batteries électriques	Plomb (Pb).

Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de source naturelles et anthropique en (tonne/an) sont représentées dans le tableau I.3.

**Tableau I.3.** Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds [22].

<b>Métal</b>	<b>Valeur moyenne des émissions des métaux (T/an)</b>	
	<b>Sources naturelles</b>	<b>Sources anthropiques</b>
Chrome (Cr)	44.000	30.77
Cuivre (Cu)	28.000	38.189
Nickel (Ni)	30.000	55.642
Plomb (Pb)	12.000	331.854
Zinc (Zn)	45.000	131.866



### I.1.7. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement ont multipliés les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels [15].

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit (les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30 °C et un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5) Comme représente le tableau I.4.

**Tableau I.4.** Normes de rejet d'effluent en Algérie [15].

Métal	Concentration (mg.L <sup>-1</sup> )
Al	5
Cd	0,2
Cr (III)	0,3
Cr (IV)	0,1
Fe	5
Mg	1
Hg	0,01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5

### I.1.8. Omniprésence de quelques métaux lourds

#### I.1.8.1. Le zinc

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. Le zinc possède 5 isotopes : <sup>64</sup>Zn, <sup>66</sup>Zn, <sup>67</sup>Zn, <sup>68</sup>Zn et <sup>70</sup>Zn [23].

Les sources naturelles du zinc sont l'altération de roches, le volcanisme et la végétation. Des statistiques ont montrées que les sources naturelles ne représentent que 7 % des émissions totales du zinc dans l'environnement. La production et le traitement des minerais ainsi que les

activités industrielles représentent respectivement environ 75 % et 18 % des émissions du zinc dans le milieu naturel. Le zinc trouve son utilisation dans le domaine de la galvanisation et des revêtements anticorrosion, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Il est également utilisé dans l'agriculture, comme il rentre dans la structure de quelques alliages, tel que le laiton, alliage de cuivre et de zinc [24]. Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont données dans le tableau I.5.

**Tableau I.5.** Caractéristiques physicochimique du zinc [25].

<b>Numéro atomique</b>	30
<b>Masse atomique</b>	65,37
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,6
<b>Masse volumique</b>	7,11 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
<b>Température de fusion</b>	420 °C
<b>Température d'ébullition</b>	907 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,138 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,074 nm
<b>Energie de première ionisation</b>	904,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1723 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,763 V

#### **I.1.8.1.1. Effet du zinc sur la santé humaine**

Le zinc est un oligoélément essentiel pour l'homme. Il est nécessaire au fonctionnement de nombreuses métalloenzymes (alcool déshydrogénases, phosphatases, ADN et ARN polymérase, etc.). Il est donc indispensable pour maintenir un métabolisme normal des acides nucléiques, des protéines et des membranes et joue un rôle important dans la division cellulaire et le maintien de la structure des gènes. De ce fait, les effets toxiques du zinc peuvent être liés soit à une carence soit à une surexposition à ce métal. Un excès de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants (crampes d'estomac, irritations de la peau, vomissements, nausées et anémie). De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines. Sur le lieu de travail, la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur [26].

### **I.1.8.1.2. Effet du zinc sur l'environnement**

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol aussi de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telle que l'exploitation minière et la combustion du charbon. L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées de la production industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en cet élément. Le zinc soluble dans l'eau peut contaminer les eaux souterraines et peut être une menace pour les animaux et pour les plantes. Le fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricole, mais les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés [25].

### **I.1.8.2. Le cuivre**

Elément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) et le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate et dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [27].

**Tableau I.6.** Propriétés physicochimiques du cuivre [27].

<b>Numéro atomique</b>	29
<b>Masse atomique</b>	63,546 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,9
<b>Masse volumique</b>	8,9 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
<b>Température de fusion</b>	10830 °C
<b>Température d'ébullition</b>	2595 °C
<b>Famille chimique</b>	Elément de transition
<b>Structure cristalline</b>	Cubique à faces centrées
<b>Etat physique</b>	Solide

#### I.1.8.2.1. Effet du cuivre sur la santé

Le cuivre réalise un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort.

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production du cuivre a augmenté lors de ces dernières décennies et, de ce fait, les quantités du cuivre dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela, on absorbe des quantités importantes du cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption du cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses du cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort [21].

### **I.1.8.2.2. Effet du cuivre sur l'environnement**

La production mondiale du cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus, de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative sur l'activité des microorganismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations [26].

### I.1.8.3. L'argent

L'argent, un métal blanc, brillant et malléable, se caractérise par une conductibilité thermique et une conductivité électrique plus élevées que celles de tous les autres métaux. Dans la nature, c'est en général un sous-produit des minerais argentifères de plomb, de zinc et de cuivre, dans lesquels il se présente sous forme de sulfure d'argent, ou argentite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), la cérargyrite ( $\text{AgCl}$ ), la proustite ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) et la pyrargyrite ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ). On le trouve aussi dans les minerais aurifères, en particulier dans la calavérite ou tellure d'or ( $(\text{AuAg})\text{Te}_2$ ) [28, 29].

On utilise l'argent dans les alliages de brasage et de soudure, dans les dispositifs et applications électriques et électroniques, telles que les accumulateurs et l'électroplastie, et dans la fabrication de fongicides, de pellicules photographiques, d'argenterie et de bijouterie. Il est utilisé très largement dans l'industrie de la photographie [30].

**Tableau I.7.** Propriétés physicochimiques d'argent [29].

<b>Numéro atomique</b>	47
<b>Masse atomique</b>	107,87 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,9
<b>Masse volumique</b>	10,5 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
<b>Température de fusion</b>	962 °C
<b>Température d'ébullition</b>	2212 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,144 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,126 nm
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	758 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	2061 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	+ 0,779 V

#### I.1.8.3.1. Présence dans l'environnement

L'argent existe dans le sol à la suite de processus géochimiques, à une teneur moyenne de 0,1 mg.kg<sup>-1</sup>, dans une plage de moins de 0,01 à 5 mg/kg de sol [29].

De nombreux sels d'argent tels que les chlorures, les sulfures, les phosphates, les carbonates et les arséniate sont assez peu solubles ; il en résulte que les concentrations d'argent dissous dans les eaux naturelles sont très faibles. Selon une étude récente, l'argent dissous dans l'eau des rivières s'y trouve sous forme de complexes du chlorure, et d'autres

composants non identifiés (peut-être des matières humiques dissoutes) qui retiennent fortement l'argent [31].

On n'a recueilli que peu de données sur les teneurs en argent de l'air atmosphérique. Smith et Carson ont remarqué que les concentrations d'argent dans l'air ambiant auprès des lieux de traitement du métal varient de 0,00000017 à 0,000007 mg.m<sup>-3</sup> [28]. Pourtant, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime qu'une concentration typique dans l'air urbain ne devrait pas excéder 0,00005 mg.m<sup>-3</sup> [32].

### **I.1.8.3.2. Effets de l'argent sur la santé**

L'exposition à l'argent peut entraîner une affection bénigne appelée «argyrie», un état caractérisé par une coloration bleue ou grise de la peau, des yeux et des muqueuses. Lorsqu'elles sont absorbées par l'organisme, les poussières du métal ou de ses sels vont précipiter dans les tissus à l'état métallique et l'organisme est alors incapable de les éliminer. La réduction à l'état métallique a lieu soit sous l'effet de la lumière sur les parties exposées de la peau et des muqueuses, soit au niveau d'autres tissus sous l'action du sulfure d'hydrogène. Les poussières d'argent sont irritantes et peuvent conduire à une ulcération de la peau et de la cloison nasale.

## **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. Procédé de transfert liquide-solide**

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

#### **I.2.1.1. Précipitation**

D'une façon générale, la précipitation consiste la 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 tel que la filtration ou la sédimentation.

Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation réalisant la transformation chimique souhaitée.

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux  $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ , selon la réaction générale suivante [13] :



### I.2.1.2. Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de stocker le métal sur une cathode par réduction. Cette méthode s'emploie surtout pour des effluents à fortes teneurs en métaux (g/L) par application de courant.

L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [16].

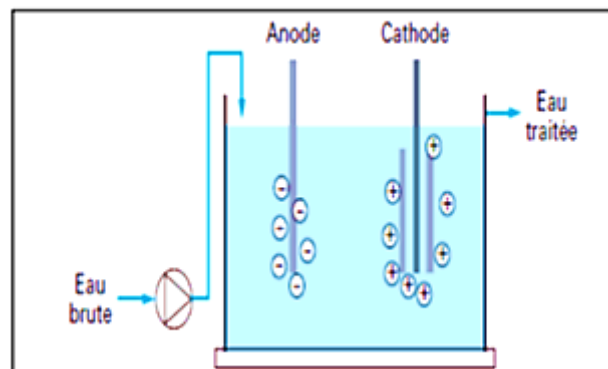


Figure I.1. Schéma d'une cellule électrolytique simple.

### I.2.1.3. Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé physique/chimique au cours duquel une matière solide absorbe des ions provenant d'un liquide et fournit en échange au liquide une quantité équivalente d'ions de même charge.

Les échangeurs d'ions peuvent être des matériaux inorganiques comme les zéolithes ou des résines synthétiques comme le polystyrène ou l'acrylique.

Ce traitement fonctionne au mieux dans une eau débarrassée des particules en suspension qui peuvent s'agglutiner sur la résine et limiter son efficacité.



De nombreuses applications existent industriellement dont les principaux se résument dans l'adoucissement, la déminéralisation et le traitement d'effluents (traitement de surfaces, galvanoplastie, etc.).

Les traitements par échange d'ions présentent l'avantage d'une mise en œuvre facile, mais ont pour inconvénient un coût d'investissement relativement élevé lorsque les volumes traités sont importants et des frais de fonctionnement non négligeables liés à la régénération du matériau lorsqu'il est saturé [33].

#### **I.2.1.4. Adsorption**

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant-soluté à la surface de l'adsorbant. Un bon pouvoir d'extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques [34].

#### **I.2.1.5. Coagulation-floculation**

Le processus de coagulation-floculation facilite l'élimination des solides en suspension et des particules colloïdales. On l'utilise dans l'étape d'une séparation solide-liquide : clarification, flottation ou filtration.

La coagulation est la déstabilisation de particules colloïdales par addition d'un réactif chimique appelé coagulant.

La floculation est l'agglomération de particules déstabilisées en microfloc et ensuite en flocons plus volumineux que l'on appelle flocs. On peut rajouter un autre réactif appelé floculant ou adjuvant de floculation pour faciliter la formation de floc [35].

#### **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, ou bien des réactions de déplacement, ou encore des réactions de réduction par contact. Ce mode de réduction dont le principe est extrêmement simple est connu depuis des siècles [36-40]. 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, etc.) dans les minerais [41]. Toutefois, il est également employé dans certains

procédés industriels de purification des bains électrolytiques [42] et de plaquage métallique [43]. Dans ce contexte, ce mode de formation de dépôts métalliques continu à faire l'objet d'un nombre très important d'études [44]. 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.

### I.2.1.6.1. Analyse de la littérature

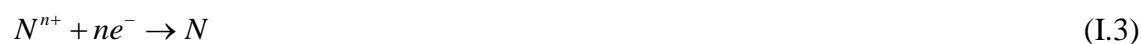
#### a. Définition de la réaction de cémentation

Les réactions de cémentation sont des réactions d'oxydoréduction qui se produisent spontanément lors de la mise en contact d'un métal M avec une solution d'un sel métallique  $N^{n+}$ , (N) étant un métal plus électronégatif que (M). L'équation bilan de ce type de processus est de la forme :



La nature électrochimique de ce processus est mise en évidence si l'on considère les deux demi-réactions électrochimiques des cations  $N^{n+}$  et M en couplage par court-circuit à travers la phase métallique : [45, 46]

- réduction ou précipitation du métal le plus noble;



- oxydation ou dissolution du métal le moins noble;



Dans le cas de la cémentation du cuivre ou de l'argent par le zinc auquel notre étude est consacrée, les réactions globales s'écrivent :



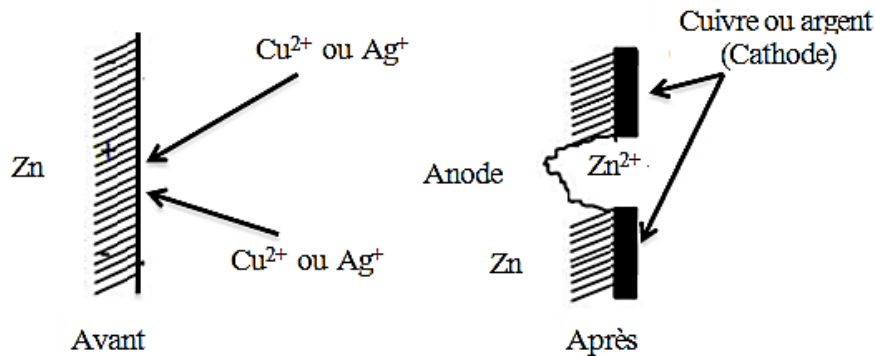
- demi-réactions de réduction :



- demi-réaction d'oxydation :



Le résultat des réactions globales (I.5 et I.6) est la formation d'un dépôt du métal noble (cuivre ou argent) sur les plages cathodiques au détriment de la dissolution du métal sacrificiel (zinc) sur les plages anodiques (Fig. I.2) ; ce qui constitue un système de micro-piles [6, 46].



**Figure I.2.** Schématisation du modèle de micro-piles [47].

### 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  $\Delta G$  de la réaction (I.2) s'écrit :

$$\Delta G = m\Delta G_N - n\Delta G_M \quad (\text{I.12})$$

Pour que la réaction (I.2) soit spontanée, il faut que  $\Delta G$  soit négatif. Or, les enthalpies libres des demi-réactions (I.10) et (I.11) sont liées aux potentiels redox à l'équilibre des couples mis en jeu dans celles-ci par les relations :

$$E_N = -\Delta G_N / nF \quad (\text{I.13})$$

$$E_M = -\Delta G_M / mF \quad (\text{I.14})$$

Ainsi, l'équation (I.12) se réécrit :

$$\Delta G = -nm(E_N - E_M) \quad (\text{I.15})$$

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.13), (I.14) et (I.15) que la réaction aura lieu si l'inégalité suivante est respectée :

$$\frac{[M^{m+}]^n}{[N^{n+}]^m} < \exp\left[-\frac{nmF}{RT}(E_M^0 - E_N^0)\right] \quad (\text{I.16})$$

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 des couples  $Cu^{2+}/Cu$  et  $Ag^+/Ag$  et celui du couple  $Zn^{2+}/Zn$ , nous pouvons en déduire que les réactions de cémentation du cuivre et de l'argent 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 redox, 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. Il permet de connaître les zones de prédominance des différentes formes d'un élément en solution aqueuse [47].

### c. Diagrammes potentiel-pH du Cuivre et du Zinc

La figure (I.2) 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.

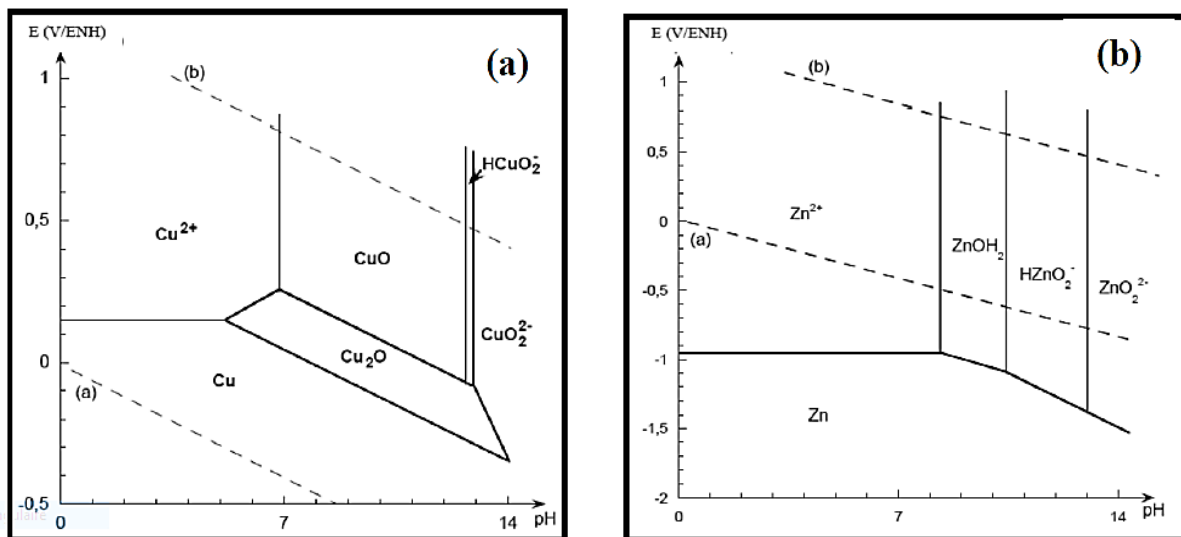
L'étude du diagramme de la figure (I.3a) nous a permis de penser que le cuivre est un métal relativement noble. En effet, son domaine d'immunité est présent entre les lignes (a) et (b), ce qui indique que ce métal ne sera que faiblement corrodé par les solutions non complexantes exemptes d'oxydants. Le cuivre se corrodera par libération des ions  $\text{Cu}^{2+}$  si la solution est acide, ou par formation de  $\text{CuO}_2^{2-}$  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 [47].

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 du cuivre sur le zinc, on risque, dans une certaine mesure, de favoriser également le dégagement d'hydrogène à la surface du 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 ( $(\text{OH})_2$ ). Celui-ci risque d'inhiber la réaction de cémentation en empêchant le contact entre le zinc métallique et la solution [47].



**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. Mécanismes des réactions de cémentation

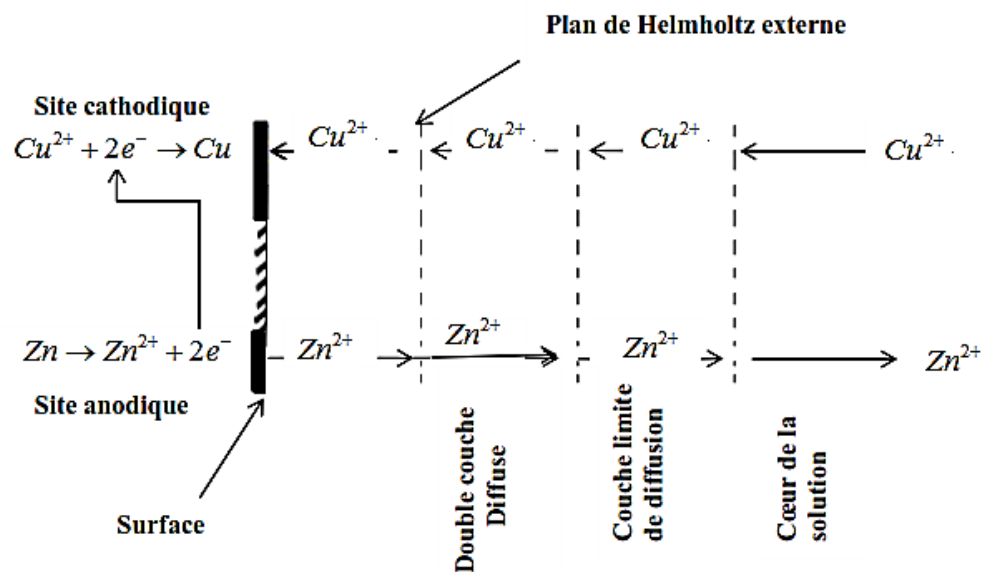
Le mécanisme de cémentation généralement admis est celui des piles galvaniques en court-circuit. Ce modèle implique différentes étapes illustrées sur la figure I.4, les unes mettant en jeu des phénomènes de surfaces et les autres des phénomènes de transfert de charge et de matière [9, 48].

➤ **Aux sites cathodiques**

1. Transport des ions  $Cu^{2+}$  ou  $Ag^+$  ( $N^{n+}$ ) du cœur de la solution, à travers la couche limite de diffusion ;
2. Traversée de la double couche diffusion ;
3. Déshydratation, adsorption, puis transfert de charge ;
4. Incorporation de l'adotome  $Cu$  ou  $Ag(N)$  dans le réseau cristallin.

➤ **Aux sites anodiques**

5. Sortie de  $Zn (M)$  de son réseau cristallin pour former un ion ;
6. Transfert de charge et conduction des électrons à travers la phase métallique ;
7. Diffusion des ions  $Zn^{2+}$  ( $M^{m+}$ ) à travers la couche de dépôt vers l'interface métal-solution (cette étape est absente en début de cémentation) ;
8. Désorption, hydratation et traverse de la double couche diffuse par  $Zn^{2+}$  ( $M^{m+}$ ).
9. Transport des ions  $Zn^{2+}$  ( $M^{m+}$ ) 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 : système Cu/Zn [49].

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 à 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 [50].

### e. Cinétique de cémentation

Dans la plupart des études rencontrées dans la littérature [51], 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 [52]. 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 [50, 53] 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 [54].

#### I.2.1.6.2. Méthode d'étude de la cinétique des réactions de cémentation

La méthode la plus utilisée pour suivre la cinétique de la réaction consiste à prélever des échantillons de la solution à intervalles de temps réguliers. La spectrophotométrie d'absorption atomique et la spectroscopie UV-visible sont les méthodes d'analyse les plus indiquées pour le dosage des ions présents en solution. La cémentation est pratiquée dans des solutions sulfuriques ou chlorhydriques dont le pH qui se situe entre 2 et 5 est imposé. La température de travail est généralement peu élevée, pour éviter une consommation énergétique inutile. Les paramètres principaux de la cémentation sont :

- Composition de la solution : concentration en ion  $N^{n+}$ ,  $M^{m+}$ ,  $H^+$  et en oxygène ;
- La nature de l'agent cémentant : type, granulométrie, etc. ;
- Les paramètres hydrodynamiques ;
- Paramètres opératoires : température, pH, etc.

L'étude morphologique du dépôt de ciment ayant lieu sur les sites cathodique est utilisée également pour étudier la cinétique des réactions de cémentation [49]. Pour ce faire les échantillons du dépôt solide sont prélevés à différents temps de cémentation ou en fin d'expérience. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX) sont utilisées conjointement pour l'analyse du dépôt.

#### I.2.1.6.3. Facteurs compliquant les études cinétiques sur poudre

La variation des aires cathodiques et anodiques au cours de la réaction, conséquence de la déposition du métal cimenté et de la dissolution du métal sacrificiel, complique les études cinétiques. Cependant, le rendement de ces réactions de cémentation n'est pas total, car elles

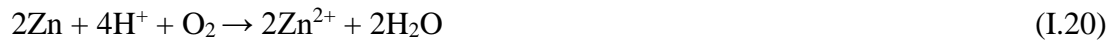


sont souvent accompagnées par des réactions parasites de corrosion liées à la présence des ions  $H^+$  et à l'oxygène dissous.

Une partie du zinc réagira avec les ions  $H^+$  en solution suivant l'équation :



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.

### I.3. 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, celles-ci doivent 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'étude de la cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc en milieu acide en utilisant une plaque de zinc et du zinc en poudre. Nous étudierons ensuite l'influence d'un certain nombre de paramètres expérimentaux sur la croissance et sur la morphologie des dépôts obtenus.

## II.1. Introduction

Le présent chapitre est consacré en premier lieu à la description de l'installation expérimentale réalisée et conçue pour la mise en œuvre de la réaction de cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc (en forme de plaque et poudre). Nous exposerons également la procédure expérimentale et la démarche à suivre pour la réalisation des expériences ainsi que la prise d'échantillons. Les techniques de mesure et les méthodes d'analyse utilisées sont la spectroscopie UV-visible pour le dosage des ions cuivre, le titrage (méthode volumétrique) pour le dosage des ions argent ainsi que la spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR-IRTF).

## II.2. Dispositif expérimental

### II.2.1. Dispositif expérimental de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc

L'étude expérimentale de la réaction de cémentation du cuivre par la poudre de zinc est mise en œuvre dans l'installation présentée sur la figure II.1.



*Figure II.1. Schéma de l'installation (floculateur jar test).*

Le schéma présenté dans la figure II.1 est un jar test (modèle GPB T40) qui consiste en une rangée de béchers alignés sous un appareillage permettant de tous les agiter à la même vitesse. Ce jar test a plusieurs techniques spécifiques :

1. Panneau arrière éclairé ;
2. Panneau de commande intégré ;
3. 6 agitateurs à pâles en acier inoxydable reliées à un moteur à vitesse variable (6 postes) ;
4. Agitateur avec un affichage numérique de la vitesse :  $10-300 \text{ tr.min}^{-1}$  ;
5. Ensemble d'agitation réglable en hauteur pour permettre aux béchers d'être retirés et nettoyés ;

**6. Minuterie numérique : 1-999 min.****II.2.2. Dispositif expérimental de la cémentation de l'argent par la poudre du zinc**

Pour la cémentation de l'argent, nous avons utilisés le montage de la figure II.2. Ce montage est composé d'un agitateur magnétique de marque Stuart, d'un bécher et d'un barreau magnétique.



*Figure II.2. Schéma de l'installation de la cémentation de l'argent par la poudre de zinc.*

**II.2.3. Dispositif expérimental de la cémentation du cuivre et de l'argent par une plaque de zinc**

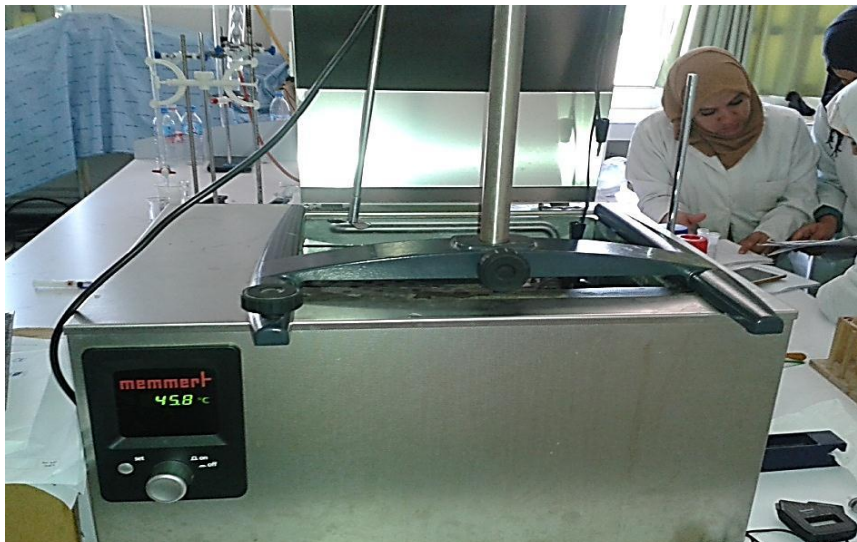
Le dispositif utilisé pour la cémentation du cuivre et de l'argent par une plaque de zinc est composé d'un agitateur magnétique de marque VEEP, d'un bécher, d'un barreau magnétique, d'un support solide pour fixer la plaque de zinc, d'une pince à trois doigts, d'un câble avec pince crocodile et d'une plaque de zinc. Et il est montré dans la figure II.3.



*Figure II.3. Schéma de l'installation de la cémentation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  par une plaque de zinc.*

### II.2.4. Dispositif expérimental de l'étude de l'effet de la température

Le montage présenté dans la figure II.4 est composé d'un bain marie de marque memmert permettant la fixation de la température, d'un agitateur mécanique avec une tige d'agitation trois pales, d'un bécher et d'un statif pour fixer le montage (figure II.4).



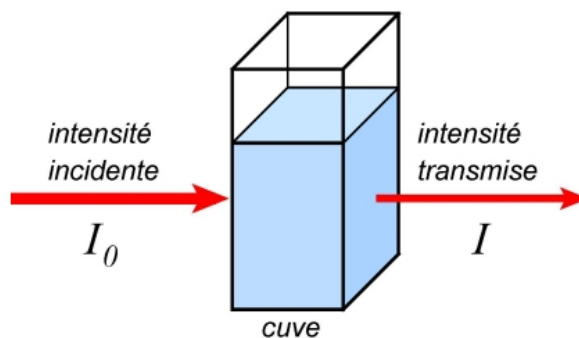
*Figure II.4. Dispositif expérimental de l'étude de l'effet de la température.*

## II.3. Méthodes d'analyses

### II.3.1. Spectrophotométrie ultraviolet-visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup à la détermination des concentrations des ions présents en solution même à l'état de trace en présence d'autres éléments. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ) [14, 55].



*Figure II.5. Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-Visible.*

La loi d'absorption est valable pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible dans les mêmes que dans le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times L \times C \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$A$  : Densité optique (ou absorbance),

$I_0$  : Faisceau de la lumière monochromatique incident,

$I$  : Faisceau de la lumière sortant,

$L$  : Epaisseur de la cuve d'analyse,

$\varepsilon$  : Constante de proportionnalité,

$C$  : Concentration de la substance absorbante.

La transmission  $T$  est définie comme étant le rapport de deux intensités lumineuses

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible).

Le suivi de la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  au cours de la cémentation a été réalisé par dosage de cet élément sur les échantillons prélevés, à l'intervalle des temps successifs, pour une durée d'une heure (1h).

Le suivi de la concentration de cet élément a été effectué en utilisant un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU 1280 (figure II.6) qui est un appareil :

- Polyvalent et économique ;
- Idéal pour les analyses dans les deux domaines UV et visible ;
- Offre un balayage de longueur d'onde de 190 à 1100 nm ;
- Facile à utiliser ;
- Une variété de modes de mesure ;
- Stockage de données sur une clé USB.



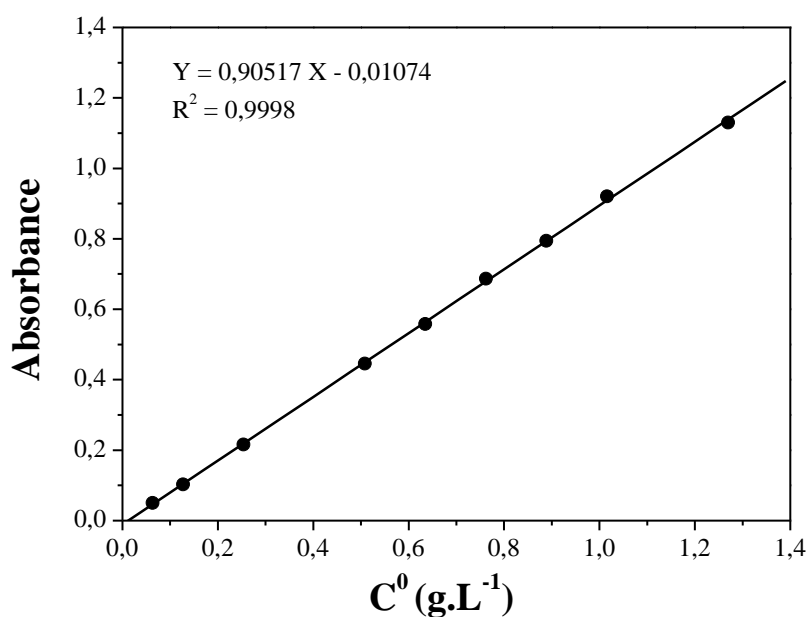


*Figure II.6. Spectrophotomètre UV-visible (SHIMADZU 1280).*

A partir de la solution mère en ion  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration  $3,175 \text{ g.L}^{-1}$  ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ), nous avons préparé une série de solutions de concentrations variant de  $0,0635$  à  $1,27 \text{ g.L}^{-1}$  qui sont complexé par l'ammoniac pur. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  forme avec l'ammoniac, l'ion complexe tétrammine cuivre II de couleur bleu foncé en solution :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Son spectre d'absorption, dans le domaine du visible, présente un maximum pour une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 628 \text{ nm}$ .

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage en portant l'absorbance en fonction des concentrations, ces dernières sont exploitées pour convertir les absorbances en concentrations (figure II.7).



*Figure II.7. Courbe d'étalonnage du cuivre.*

### II.3.2. Méthode volumétrique (dosage)

L'analyse volumétrique ou la titrimétrie est une méthode quantitative d'analyse qui est basée sur la mesure du volume. Elle est utilisée en chimie analytique afin de déterminer la concentration ou l'activité d'une espèce chimique en solution. Elle consiste à ajouter graduellement une solution de réactif titrant (avec une concentration volumique connue) afin de neutraliser l'espèce à déterminer (à titrer) dans la solution inconnue (appelée analyte) [14]. Pour déterminer la concentration d'analyte, on applique la loi de dilution :

$$N_1V_1 = N_2V_2 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$N_1$  : Normalité du réactif titrant ;

$V_1$  : Volume du réactif titrant ;

$N_2$  : Normalité d'analyte ;

$V_2$  : Volume d'analyte.

Le montage de cette méthode est composé d'une burette graduée, d'un erlenmeyer et d'un statif pour fixer la burette (figure II.8).



*Figure II.8. Montage de la méthode volumétrique.*

## II.4. Conditions opératoires

### II.4.1. Solution cuivrique

Elle est préparée par dissolution du sulfate de cuivre pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), dont la pureté est de 99 % minimum. Ainsi, nous avons fait varier la teneur en ion  $\text{Cu}^{2+}$  de  $8 \cdot 10^{-3}$  M à  $10^{-1}$  M. Le choix de ces valeurs est fait de manière à balayer une large gamme de concentration et satisfaire aux conditions de cémentation en industrie, afin de détecter un effet éventuel de ces ions sur l'étude cinétique.

Pour éviter la formation d'oxyde signalé dans la littérature et combler les conditions de la cellule de cémentation utilisée en industrie, nous opérons à des pH acides entre 1,5 et 5,27. Cette solution est ajustée par addition de l'acide sulfurique concentré (pureté 96 % minimum), son pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque pH AD1020 Micro processor PH mètre (figure II.11).



*Figure II.9. pH-mètre AD1020.*

### II.4.2. La masse de la poudre de zinc

La masse de la poudre de zinc utilisée est de 0,5 g et sa granulométrie est comprise entre 125 et 160  $\mu\text{m}$ . Cette masse est suffisante (en excès) pour compenser les effets de la surconsommation du zinc due aux réactions parasites.

### II.4.3. Préparation des surfaces

La plaque de zinc destinée à 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  $\mu\text{m}$ ), 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.4.4. Solution d'argent

Elle est préparée par dissolution du nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  de pureté 99,5 % minimum. Nous avons choisi une large gamme de concentration de  $10^{-3}$  M jusqu'à  $10^{-1}$  M dans le but d'étudier sa cinétique. Afin d'étudier l'effet du pH, nous avons ajusté la solution par l'addition de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré (pureté 65 %).

#### II.4.5. Solution de bromure de potassium

Nous avons préparé une solution de  $\text{KBr}$  de concentration de  $10^{-2}$  M qui servira comme la solution titrant.

### II.5. Procédure expérimentale

Pour la cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc, nous avons utilisé la même procédure : après lavage et séchage de matériels, nous avons prélevé, dans une fiole jaugée, un volume bien déterminé de la solution à cémenter nécessaire à la préparation d'une solution à une concentration donnée en lui ajoutant de l'eau distillée. Puis, nous avons versé cette solution dans un bécher et nous l'avons porté à l'agitation (soit mécanique ou magnétique). Nous avons ensuite mis la poudre de zinc dans le bécher et nous avons commencé à chronométrer.

Nous procédons ensuite au prélèvement des échantillons à intervalles des temps réguliers pendant une heure. Ces prélèvements ont été mis dans des tubes à essai.

Afin de déterminer la concentration en ions cuivre en fonction du temps, nous avons procédé à une analyse spectrale par la spectroscopie UV-visible du composé coloré après avoir ajouté 1 ml de l'ammoniac pur dans chaque prélèvement.

La concentration en ion argent a été déterminée par la méthode volumétrique (dosage). A l'aide d'une pipette graduée, nous avons prélevé 20 ml de la solution contenant l'ion argent en la mettant dans un erlenmeyer, y rajouter 1 ml d'ammoniac (2 N). Nous avons ensuite remplis la burette graduée avec une solution de  $\text{KBr}$  ( $10^{-2}$  M) en vérifiant que le robinet de celle-ci est bien fermé (l'excès de  $\text{KBr}$  est vidé dans un récipient jusqu'à arriver à la graduation « 0 »). Lorsque la solution devienne trouble, nous arrêtons l'écoulement du  $\text{KBr}$  et nous notons le volume de  $\text{KBr}$  versé.

### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réaction de cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc dans un réacteur agité fermé. Nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude en analysant l'effet des paramètres opératoires sur la cinétique globale de la réaction, à savoir :

- la concentration initiale en ion cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et en ion argent ( $\text{Ag}^+$ ) ;
- le pH de la solution ;
- la masse du métal sacrificiel utilisé (poudre de zinc) ;
- la vitesse d'agitation ;
- la température.

La procédure principale utilisée pour cette étude cinétique est l'analyse de l'évolution temporelle des concentrations en  $\text{Cu}^{2+}$  et en  $\text{Ag}^+$  en faisant varier les paramètres expérimentaux ci-dessus.

Nous rappelons que la cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc (poudre ou plaque) est un procédé électrochimique hétérogène dans lequel les ions métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Ag}^+$ ) présents en solution sont précipités par le zinc (métal plus réducteur) par le biais des réactions d'oxydoréductions suivantes :



Ces dernières montrent que théoriquement la masse de cuivre ou de l'argent déposée est équivalente à la masse du zinc dissoute (mole à mole) sans la prise en considération des réactions parasites qui peuvent intervenir dans ce phénomène et qui sont liées à la réduction de l'électrolyte (ions  $\text{H}^+$ ) et la réduction de l'oxygène dissous [9].

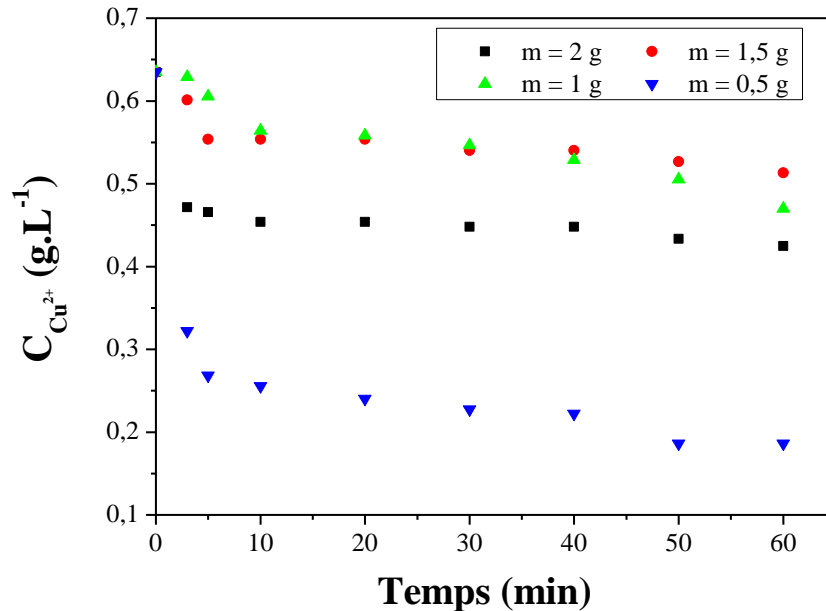
Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats obtenus concernant les rendements de récupération du cuivre et de l'argent en faisant varier les différents paramètres opératoires lesquels sont traditionnellement utilisés dans l'industrie afin d'améliorer le processus de cémentation.

### III.2. Etude de la cinétique de cémentation du cuivre par la poudre de zinc

#### III.2.1. Influence de la masse de la poudre de zinc

Cette partie est entamée en utilisant différentes masses de la poudre de zinc (0,5, 1, 1,5 et 2 g) de même granulométrie comprise entre 125 et 160  $\mu\text{m}$ .

L'influence de la masse de la poudre de zinc a été étudiée en considérant une concentration initiale en ion  $\text{Cu}^{2+}$  de  $10^{-2}$  M, un pH de 2 et une vitesse d'agitation de  $100 \text{ tr.min}^{-1}$  (figure III.1).



**Figure III.1.** Evolution temporelle de la concentration en ion cuivre en fonction de la masse du zinc pendant la cémentation dans la solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=2$ ),  $\omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $T=20$  °C.

Les résultats obtenus révèlent une diminution brusque de la concentration aux temps courts de la cémentation, où une accélération du processus de cémentation est enregistrée, suivie par des étapes ralenties aux temps plus longs, caractérisant un ralentissement de sa cinétique.

L'accélération du procédé de cémentation peut être attribuée à la grande surface de contact (poudre de zinc-solution de cuivre). En effet, cette poudre se trouvant vierge aux instants initiaux, offre de nombreux sites actifs permettant ainsi de favoriser le dépôt des ions cuivre et la dissolution du zinc.

Le ralentissement de la vitesse de réaction de cémentation peut être attribué à la diminution de la surface active offerte par la poudre de zinc. Ceci est effectivement causé par le dépôt de cuivre métallique sur la poudre de zinc réduisant ainsi, d'une part la surface active, et d'autre part, l'oxydation du métal sacrificiel, et par la même la diffusion des ions  $\text{Zn}^{2+}$ , produits par la dissolution du zinc, à travers le dépôt vers le cœur de la solution [4].

L'estimation des rendements ( $\eta(\%)$ ) de récupération du cuivre (équation III.3.) présentés dans le tableau III.1 confirme les résultats de la figure III.1. En effets, cette variation du rendement met clairement en évidence que la cinétique de la cémentation du cuivre est favorisé pour une masse de zinc de 0,5 g, avec un rendement de récupération maximal de 70,64 % obtenu après 60 minutes de cémentation. Cette masse optimale sera retenue, dans la suite de ce travail, pour l'analyse de certains paramètres opératoires sur la cinétique de cémentation de cuivre.

$$\eta(\%) = \frac{C_{Cu}^0 - C_{Cu}}{C_{Cu}^0} \times 100 \quad (\text{III.3})$$

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 par la poudre de zinc en fonction de la masse de zinc après 60 min de cémentation (résultats déduits de la figure III.1).

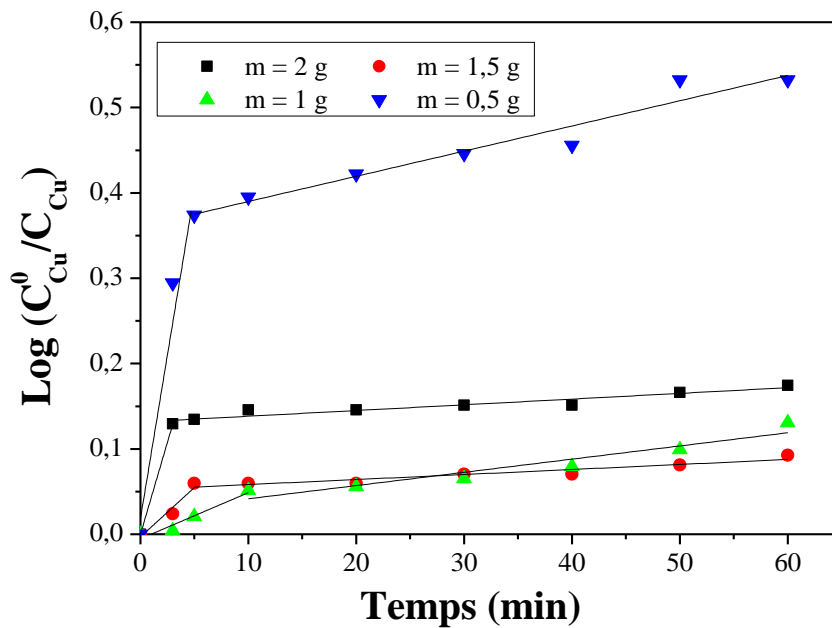
Masse de Zinc (g)	Rendement (%)
2	33,10
1,5	19,20
1	25,99
0,5	70,64

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

Nous constatons que les courbes  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}} = f(t)$  sont représentées par des segments linéaires qui présentent une cassure nette pour les temps ne dépassant pas 5 à 10 minutes. Ceci met en évidence une étape de vitesse initiale rapide, suivie d'une étape plus lente. Ainsi, la cinétique de cémentation est apparemment du premier ordre.  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  semble être proportionnel au temps de cémentation (t). D'où,  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  peut s'écrire [4, 11] :

$$2,3 \log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}} = kt \quad (\text{III.4})$$

où k est la constante de vitesse pour la cémentation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (en  $\text{min}^{-1}$ ).



**Figure III.2.** Variation de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  en fonction du temps à différentes masses de zinc (résultats déduits de la figure III.1).

A partir des pentes des courbes de la figure III.2, nous avons déduit les valeurs de la constante de vitesse de la réaction ( $k$ ), en utilisant l'équation (III.2). Ces valeurs sont données dans le tableau III.2.

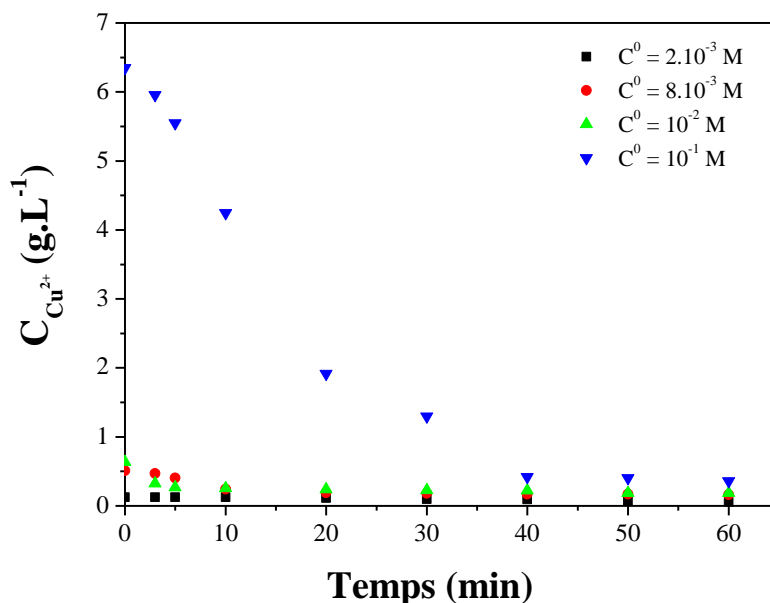
**Tableau III.2.** Valeurs de la constante cinétique ( $k$ ) (résultats déduits de la figure III.2).

Masse de zinc (g)	$k$ correspond au premier segment ( $\text{min}^{-1}$ )	$k$ correspond au second segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )
2	0,0187	0,0291
1,5	0,0052	0,0257
1	0,0022	0,0674
0,5	0,0331	0,1283

Il apparaît que le taux de cémentation atteint la valeur la plus élevée lorsque la masse de zinc est de 0,5 g. Comme nous l'avons mentionné auparavant, la masse de 0,5 g de zinc est la meilleure valeur pour obtenir la plus grande valeur de la constante cinétique ( $k$ ).

### III.2.2. Influence de la concentration initiale en ions cuivre

La figure III.3 présente l'évolution de la concentration en ions cuivre au cours du temps de cémentation pour différentes concentrations initiales en ions cuivre.



**Figure III.3.** Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de sa concentration initiale pendant la cémentation par la poudre de zinc dans la solution contenant 0,5 g de zinc,  $H_2SO_4$  ( $pH=2$ ),  $\omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

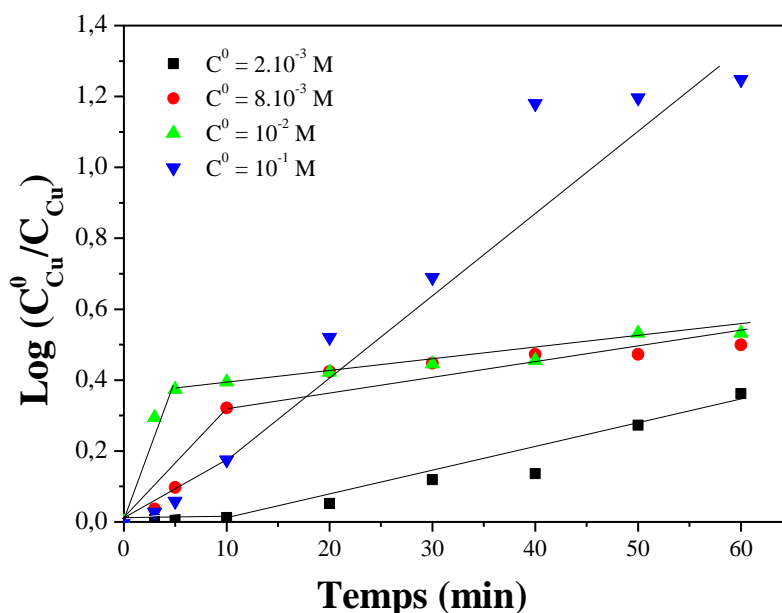
L'estimation des rendements en cuivre en fonction de sa concentration initiale est illustrée dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Rendement de récupération du cuivre par la poudre de zinc en fonction de la concentration initiale après 60 min de cémentation.

$C_{Cu}^0$ (M)	Rendement (%)
$8.10^{-3}$	56,54
$2.10^{-3}$	68,35
$10^{-2}$	70,64
$10^{-1}$	94,34

Nous constatons que le taux de récupération du cuivre est relativement élevé à une certaine limite avec l'augmentation de sa concentration initiale.

La variation de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  en fonction du temps de cémentation pour différentes concentration initiale en ion cuivre dans la solution est illustrée sur la figure III.4.



**Figure III.4.** Variation de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  en fonction du temps et de la concentration initiale en  $Cu^{2+}$  (résultats déduits de la figure III.1).

A partir des pentes des courbes de la figure III.4, nous avons déduit les valeurs de la constante de vitesse de la réaction ( $k$ ). Ces valeurs sont données dans le tableau III.4.

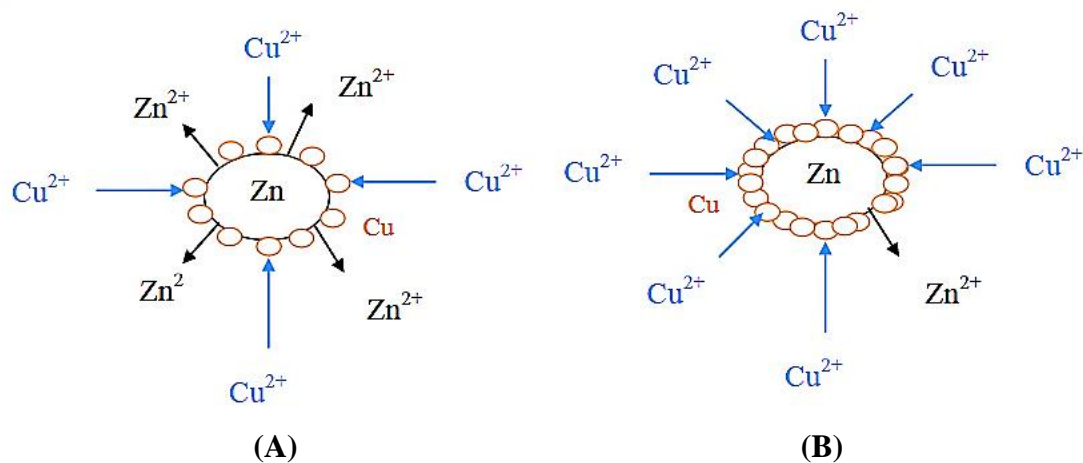
**Tableau III.4.** Valeurs de la constante cinétique  $k$ .

$C_{Cu}^0$ (M)	$k$ correspond au premier segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	$k$ correspond au second segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )
$8.10^{-3}$	0,0513	0,301
$2.10^{-3}$	1,444	0,132
$10^{-2}$	3,331	0,128
$10^{-1}$	0,778	0,979

D'après les résultats obtenus, nous constatons que la constante de vitesse varie avec la concentration initiale en ion cuivrique, ce qui dénote du non suivi d'une cinétique de pur

premier ordre. Rappelons qu'une cinétique est dite de pur premier ordre si la variation de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  dans le temps est linéaire et est indépendante de  $C_{Cu}^0$ .

Dans la plupart des cas, nous remarquons que la pente croît avec l'augmentation de la concentration en ions cuivre. Ce cas est le plus usuellement rencontré dans la littérature pour les différents couples électrochimiques [10, 56]. Ce phénomène est attribué à l'influence de la concentration sur le dépôt formé (quantité, texture, morphologie, type, etc.). En effet, Il peut être poreux et dendritique, engendrant une augmentation de l'aire cathodique et de la rugosité et donc de la turbulence aux voisinages de l'électrode ce qui conduit à l'accélération de la vitesse de réaction. Par contre, il peut être adhérent et compact, ce qui empêche partiellement à des proportions assez importantes la réaction de dissolution du zinc conduisant à un freinage de la cinétique.



(A) : Dépôt non compact permettant la dissolution du métal sacrificiel (Zn).

(B) : Dépôt compact empêchant partiellement ou totalement la dissolution du métal sacrificiel (Zn).

**Figure III.5.** Schéma montrant l'influence du dépôt de cuivre sur l'oxydation du métal sacrificiel (Zn), donc sur sa cinétique.

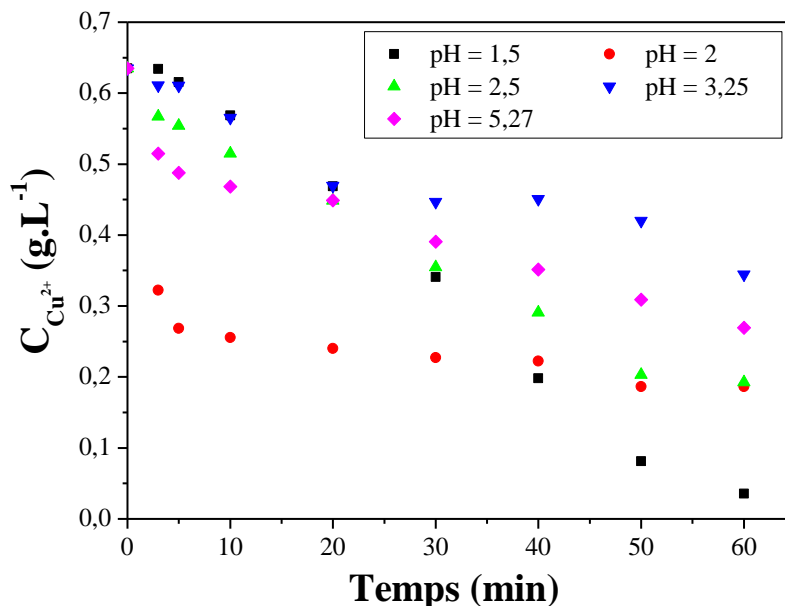
### III.2.3. Effet du pH de la solution

Le choix de la gamme des pH utilisés est dicté par le fait qu'aux pH acides, on favorise l'oxydation du métal sacrificiel qui est une réaction importante pour la bonne conduite de la réaction de cémentation. Les pH basiques sont à éviter lesquels causent des précipitations des sels peu solubles sur l'électrode causant ainsi son recouvrement, ce qui conduit à l'empêchement partielle ou totale de sa dissolution : cinétique freinée.

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 0,5 g de



la poudre de zinc durant une période de cémentation de 60 minutes (figure III.6). Pour cela, les expériences sont effectuées dans une solution contenant initialement  $10^{-2}$  M de  $\text{CuSO}_4$  et le pH de la solution est ajusté par ajout de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Figure III.6.** Evolution temporelle de la concentration en ion  $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du pH initial dans la solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de  $\text{CuSO}_4$  et 0,5 g de zinc.  $\omega = 100 \text{ tr.min}^{-1}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Le tableau III.5 illustre les rendements de récupération du cuivre par le zinc après 60 min de cémentation à différents pH initiaux.

**Tableau III.5.** Rendement de récupération du cuivre par la poudre de zinc en fonction du pH initial après 60 min de cémentation.

pH	Rendement (%)
1,5	94,42
2	70,64
2,5	69,69
3,25	45,73
5,27	57,60

D'après ces résultats, nous constatons que le rendement en cuivre atteint le maximum à  $\text{pH} = 1,5$ . Au-delà de ce pH, nous remarquons une diminution du rendement de cuivre

récupéré par le zinc. Et par conséquent, le pH favorable pour une meilleure récupération de cuivre est de 1,5.

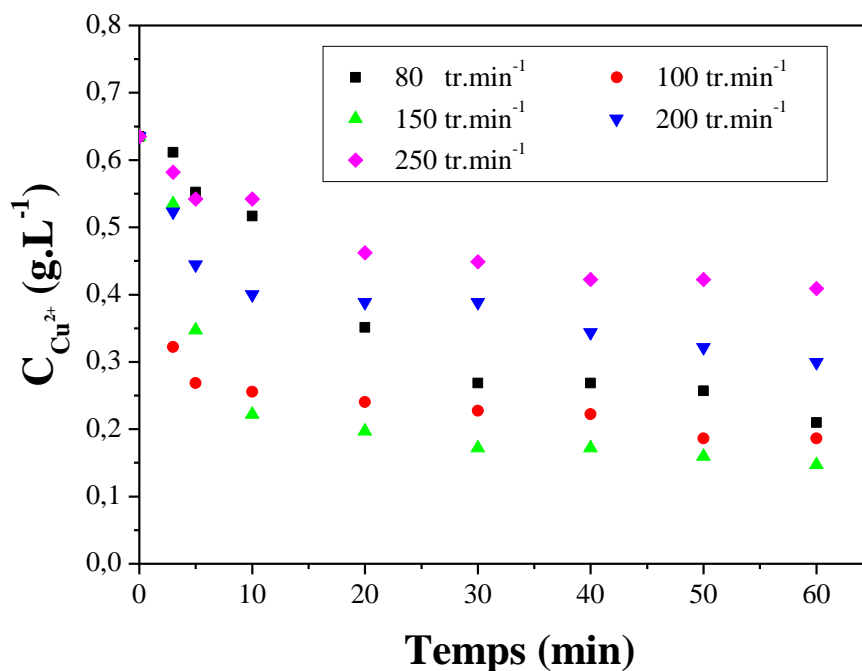
Ce résultat exprime l'effet favorable de l'augmentation de l'acidité du milieu sur la cinétique de cémentation. Cependant, à l'échelle industrielle, le contrôle du pH dans tout procédé de cémentation est important pour de multiples raisons. Il faut en effet,

- éviter la corrosion des cuves,
- minimiser la surconsommation en métal sacrificiel par la corrosion acide :  

$$2H^+ + Zn \rightarrow Zn^{2+} + H_2,$$
- éviter la précipitation d'hydroxyde qui risque de bloquer la surface de l'agent cémentant,
- minimiser la consommation d'acide [9].

#### III.2.4. Effet de la vitesse d'agitation

La procédure expérimentale montre que l'agitation est un facteur très essentiel pour l'opération de la cémentation, il permet ainsi le recouvrement des grains de zinc par le dépôt de cuivre. La figure III.7 présente la variation de la concentration en ion cuivre en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.



**Figure III.7.** Evolution temporelle de la concentration en ion cuivre en fonction de la vitesse d'agitation.

Nous constatons que la solution s'appauvrit de plus en plus en ions cuivre lorsque la vitesse d'agitation passe de 80 tr.min<sup>-1</sup> à 150 tr.min<sup>-1</sup>. Ces résultats révèlent que dans cette gamme de vitesses, la cinétique de cémentation est accélérée avec la vitesse d'agitation.

Cependant, pour de fortes vitesses d'agitation (200 tr.min<sup>-1</sup> et 250 tr.min<sup>-1</sup>), la cinétique de cémentation décroît. Nous pensons que l'utilisation de la forte agitation conduit dès les instants initiaux, suite à la favorisation de l'hydrodynamique, à un recouvrement total et rapide des grains de zinc par le dépôt de cuivre, ce qui explique la diminution de la cinétique de cette réaction dans ces conditions. Par contre, quand la vitesse d'agitation est plus petite, le recouvrement des grains de zinc se fait progressivement laissant ainsi des parties libres de surfaces de zinc où l'oxydation du métal sacrificiel est toujours possible. Ceci conduit effectivement à une récupération relativement meilleure quand l'agitation est faible.

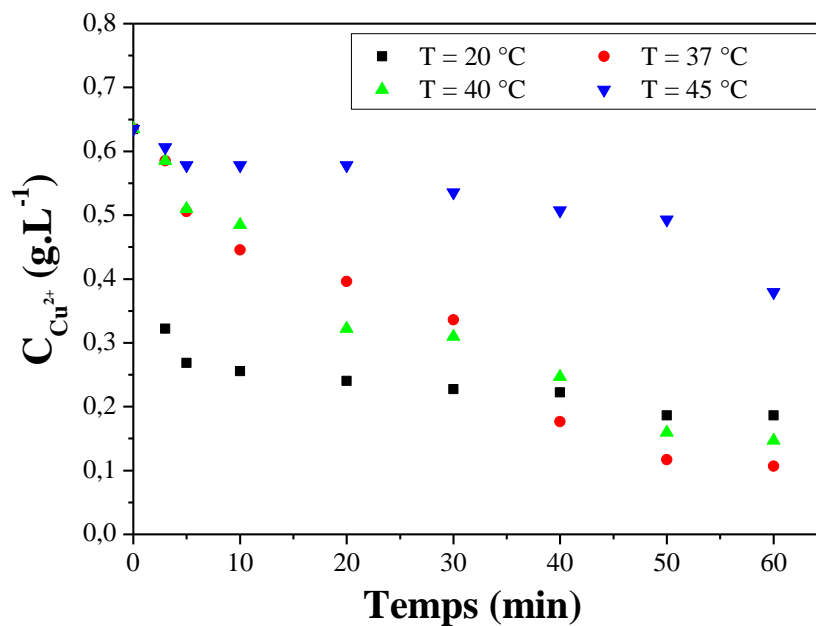
Le tableau III.6 confirme les résultats de la figure III.7. En effet, avec une vitesse de rotation de 150 tr.min<sup>-1</sup>, nous obtiendrons le rendement de récupération de cuivre le plus important de l'ordre de 76,86 %.

**Tableau III.6.** Rendement de récupération du cuivre par le zinc après 60 min de cémentation à différentes vitesses d'agitations.

$\omega$ (tr.min <sup>-1</sup> )	Rendement (%)
80	66,99
100	70,64
150	76,86
200	52,87
250	35,61

### III.2.5. Influence de la température

Il a été trouvé dans de nombreuses études publiées précédemment [46, 57-59] que la température a un effet significatif sur les réactions de cémentation. Nous avons présenté sur la figure III.8 l'évolution de la concentration en ions cuivre au cours du temps pour des températures allant de 20 °C à 45 °C.



**Figure III.8.** Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la température dans la solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de  $\text{CuSO}_4$ , 0,5 g de zinc,  $\text{pH}=2$  et  $\omega=100 \text{ tr.min}^{-1}$ .

L'évaluation du rendement de récupération du cuivre en fonction de la température pendant 60 min de cémentation est illustrée dans le tableau III.7. L'analyse des résultats montre clairement que le taux de récupération de cuivre par la poudre de zinc 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

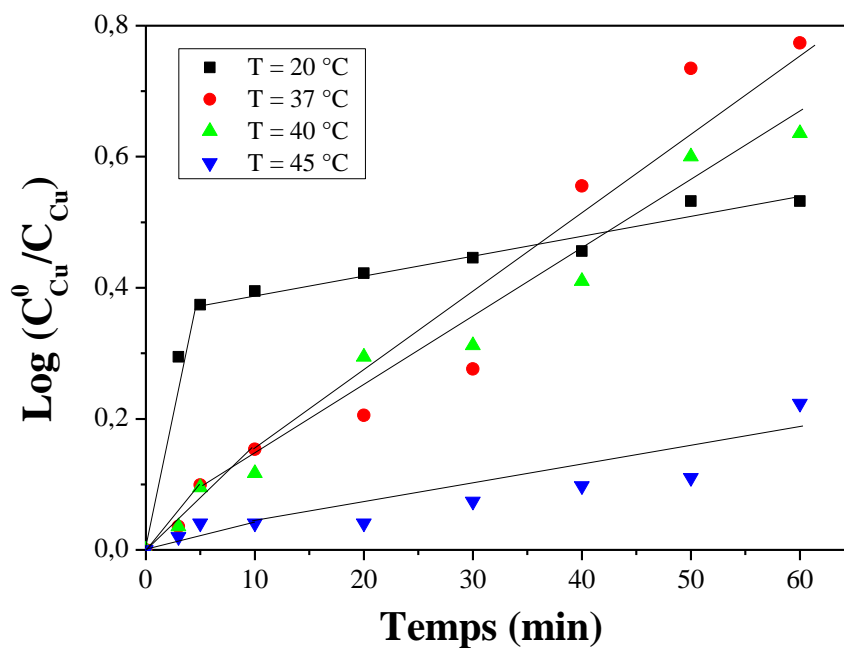
**Tableau III.7.** Rendement de récupération du cuivre sur la poudre de zinc en fonction de la température après 60 min de cémentation.

Temperature (°C)	Rendement (%)
20	70,64
37	83,15
40	76,86
45	40,23

L'influence de la température est souvent étudiée dans le cadre des études cinétiques. Ce paramètre est important dans notre cas, 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. Pour cela, le processus de cémentation est réalisé dans une solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=2) et  $\omega$  est fixée à  $100 \text{ tr.min}^{-1}$ . Ces conditions permettent d'avoir une cinétique de cémentation plus rapide pour un temps de 10 min.

La variation temporelle de  $\log \frac{C_{\text{Cu}}^0}{C_{\text{Cu}}}$  pendant le processus de cémentation en fonction de la température est illustrée sur la figure III.9. Ces variations sont des droites linéaires pour des temps de cémentation n'accédant pas 10 min, 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  $T \leq 37^\circ\text{C}$ .



**Figure III.9.** Courbes cinétiques donnant la variation de  $\log \frac{C_{\text{Cu}}^0}{C_{\text{Cu}}}$  en fonction du temps.

Les valeurs de la constante cinétique ( $k$ ), calculée à partir des pentes des courbes de la figure III.9 sont données dans le tableau III.8.

A partir des résultats du tableau III.8 et pour les valeurs de  $k$  correspondantes aux temps courts de cémentation, nous avons estimé la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{III.5})$$

**Tableau III.8.** Valeurs de la constante cinétique (k).

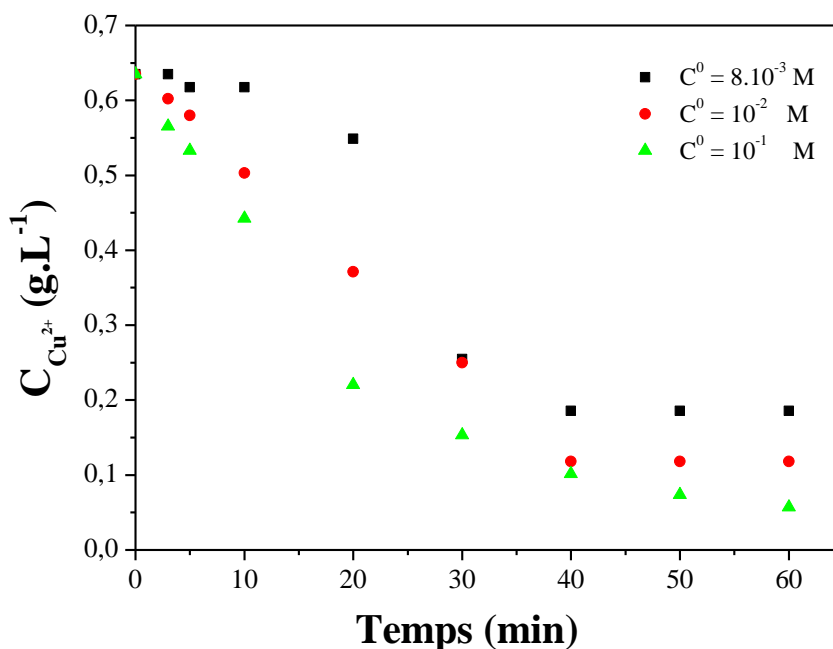
Température (°C)	k correspond au premier segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	k correspond au second segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )
20	3,331	0,128
37	0,690	0,617
40	0,524	0,444
45	0,176	0,142

La valeur de l'énergie d'activation est estimée à  $20,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur inférieure à  $25 \text{ kJ.mol}^{-1}$  signifie, selon la littérature [60-66], que le processus de cémentation obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution.

### III.3. Etude de la cinétique de cémentation du cuivre sur une plaque de zinc

#### III.3.1. Effet de la concentration initiale en ions cuivre

En suivant la même démarche précédemment présentée et détaillée, nous présentons dans ce qui suit, les résultats de la variation de la concentration initiale en ions cuivre en fonction du temps de cémentation. Le pH de la solution a été optimisé ( $\text{pH} = 2$ ) sur la base des résultats trouvés auparavant.



**Figure III.10.** Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre pendant la cémentation par la plaque de zinc.

L'estimation des rendements en cuivre en fonction de sa concentration initiale est illustrée dans le tableau III.9.

**Tableau III.9.** Rendement de récupération du cuivre sur une plaque de zinc en fonction de sa concentration initiale après 60 min de cémentation.

$C_{Cu}^0$ (M)	Rendement (%)
$8 \cdot 10^{-3}$	70,76
$10^{-2}$	81,39
$10^{-1}$	91,04

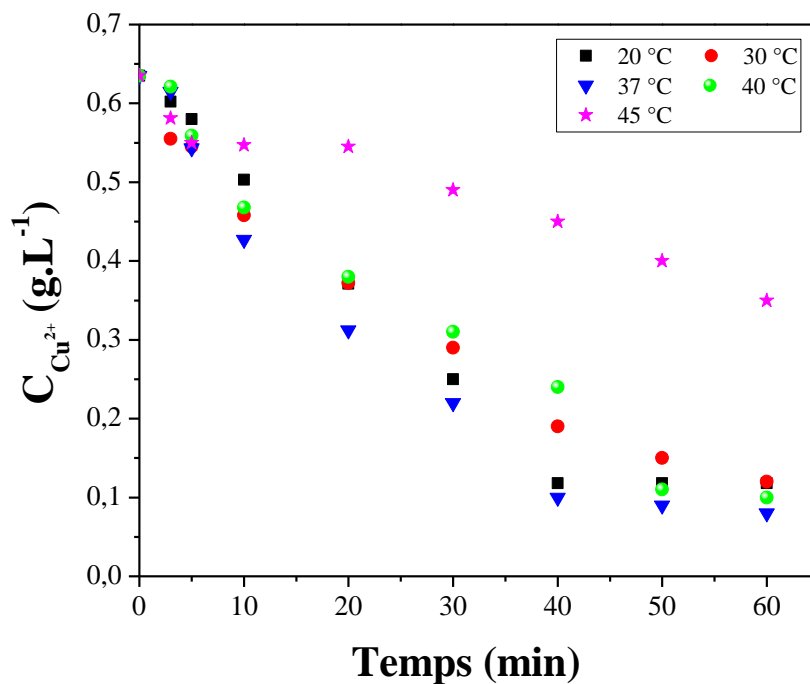
Nous constatons que le taux de récupération du cuivre est relativement élevé comparativement aux résultats obtenus dans le cas de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc. Ceci peut être expliqué par la diminution de la surface active offerte par la poudre de zinc en occupant les sites actifs disponibles par les ions du cuivre, ce qui conduit à la diminution de la surface cathodique, donc à la diminution des rendements.

### III.3.2. Effet de la température

Nous avons présenté sur la figure III.11, l'évolution temporelle de la concentration en ions cuivre pendant le processus de cémentation en fonction de la température.

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 °C à 37 °C.

L'évaluation du rendement de récupération du cuivre en fonction de la température pendant 60 min de cémentation est illustrée dans le tableau III.10. L'analyse des résultats montre clairement que le taux de récupération de cuivre le plus élevé est enregistré à la température de 37 °C avec un rendement de récupération de 87,4 %. 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.



**Figure III.11.** Evolution temporelle de la concentration en ions cuivre en fonction de la température dans la solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de  $CuSO_4$  et  $H_2SO_4$  (pH=2).

**Tableau III.10.** Rendement de récupération du cuivre sur une plaque de zinc en fonction de la température après 60 min de cémentation.

Température (°C)	Rendement (%)
20	81,39
30	79,53
37	87,40
40	76,38
45	44,89

La variation temporelle de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  pendant le processus de cémentation en fonction de la température est illustrée sur la figure III.12.



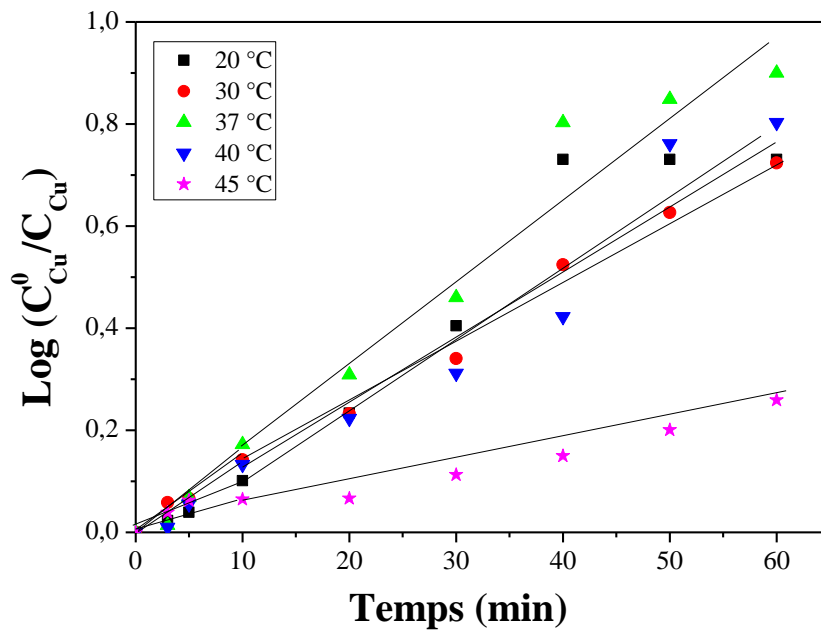
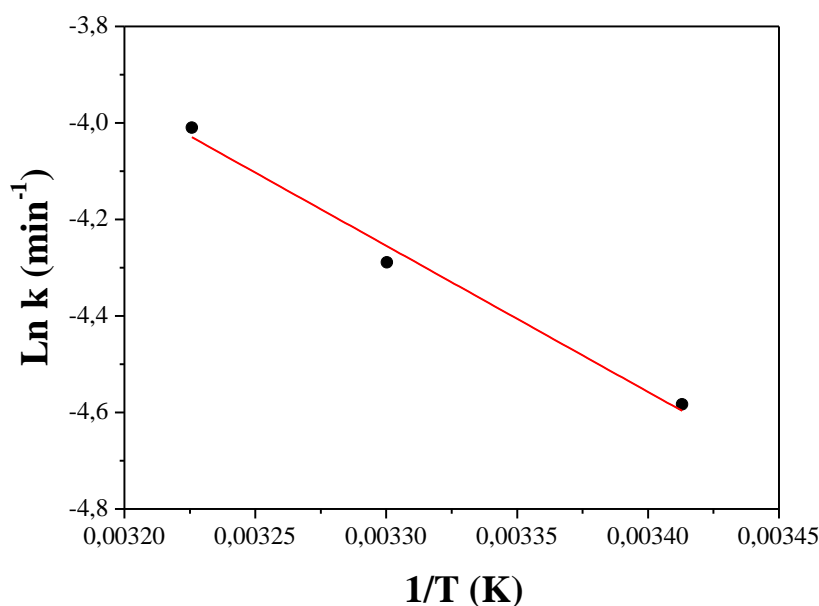


Figure III.12. Courbes cinétiques donnant la variation de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  en fonction du temps.

Tableau III.11. Valeurs de la constante cinétique (k).

Température (°C)	k correspond au premier segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )	k correspond au second segment ( $10^{-2} \text{ min}^{-1}$ )
20	1,022	1,418
30	1,372	1,172
37	1,814	1,600
40	1,403	0,099
45	0,062	0,040

A partir de ces résultats, nous avons estimé la valeur de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en traçant  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (figure III.13). La pente de cette droite nous a permis de déduire l'énergie d'activation ( $E_a$ ) en utilisant la loi d'Arrhenius.



**Figure III.13.** Variation de  $\text{Ln } k$  en fonction de  $1/T$  pour la réaction de cémentation de cuivre sur la plaque de zinc.

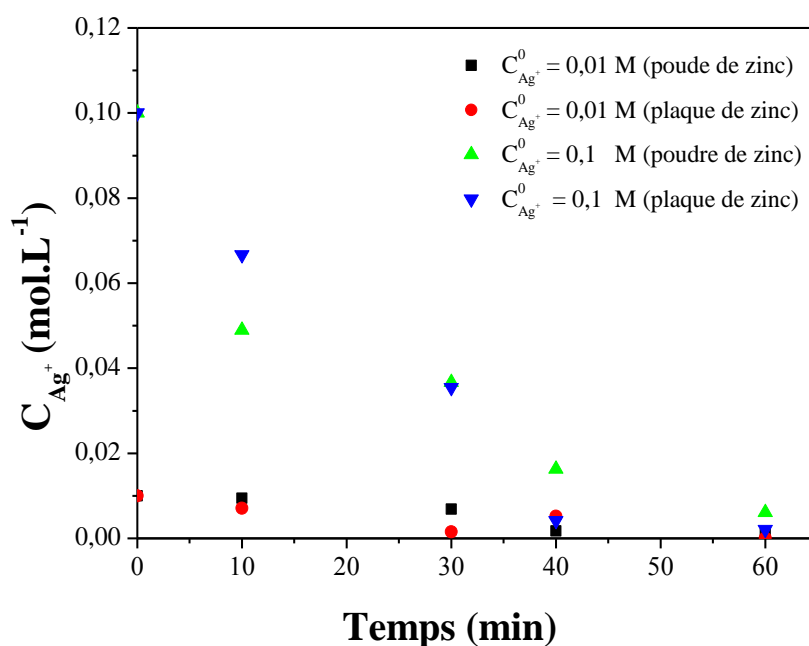
La valeur de l'énergie d'activation est estimée à  $16,55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette valeur inférieure à  $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  signifie, selon la littérature, que le processus de cémentation obéit à une loi du premier ordre apparent contrôlée par la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution.

### III.4. Etude de la cinétique de cémentation d'argent par le zinc (poudre et plaque)

#### III.4.1. Effet de la concentration initiale en ions argent

Quand tous les paramètres expérimentaux sont maintenus constants (pH,  $m_{\text{Zn}}$  et T), la cinétique de cémentation de l'argent augmente, notamment aux temps courts de l'expérience, avec l'augmentation de la concentration initiale en ions argent et cela dans la quasi-totalité des cas étudiés (figure III.14).

Le tableau III.12 illustre les rendements de récupération de l'argent par le zinc après 60 minutes de cémentation à différentes concentrations initiales.



**Figure III.14.** Evolution temporelle de la concentration en ions  $Ag^+$  en fonction de sa concentration initiale pendant la cémentation par le zinc ( $pH=2$ ).

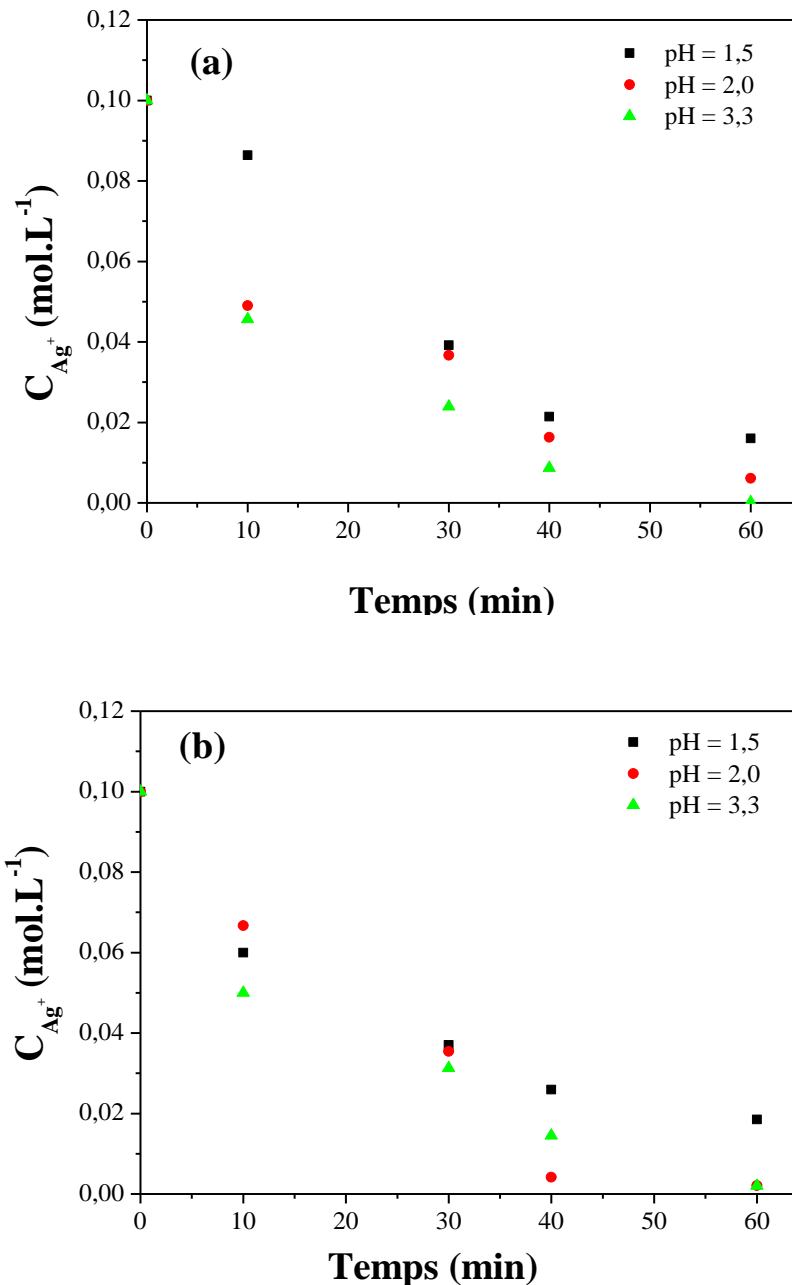
Les résultats obtenus montrent que les rendements les plus faibles sont obtenus dans le cas de la cémentation de l'argent par la poudre de zinc. Cela est probablement dû à l'augmentation de la surface active sur la surface du métal sacrificiel en occupant les sites actifs disponibles pour la cémentation, ce qui conduit à la diminution de la surface cathodique, donc à la diminution des rendements. En conclusion, les rendements de la réaction de cémentation sont en relation étroite avec la valeur de la surface active du métal sacrificiel utilisé [59].

**Tableau III.12.** Rendement de récupération de l'argent par le zinc en fonction de sa concentration initiale après 60 min de cémentation.

$C_{Ag}^0$ (M)	Rendement (%)	
	Poudre de zinc	Plaque de zinc
$10^{-2}$	89,90	99,00
$10^{-1}$	93,88	97,91

### III.4.2. Influence du pH de la solution

Les résultats de la variation de la concentration en ions argent en fonction du pH de la solution sont représentés sur la figure III.15.



**Figure III.15.** Evolution temporelle de la concentration en ions argent en fonction du pH de la solution pendant la cémentation : (a) par la poudre de zinc ( $m=0,5$  g et  $\omega=150$   $\text{tr.min}^{-1}$ ) et (b) sur la plaque de zinc dans la solution aqueuse contenant  $10^{-2}$  M de  $\text{AgNO}_3$  et  $T=20$  °C.

Le tableau III.13 représente les valeurs des rendements de récupération d'argent par le zinc après 60 min de cémentation à différents pH initiaux.

**Tableau III.13.** Rendement de récupération de l'argent par le zinc en fonction du pH

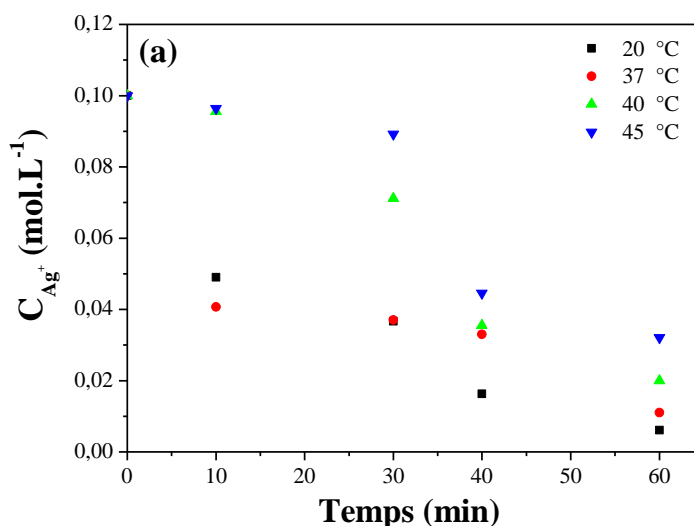
pH	Rendement (%)	
	Poudre de zinc	Plaque de zinc
1,5	84,01	81,50
2,0	93,88	97,91
3,3	99,89	98,00

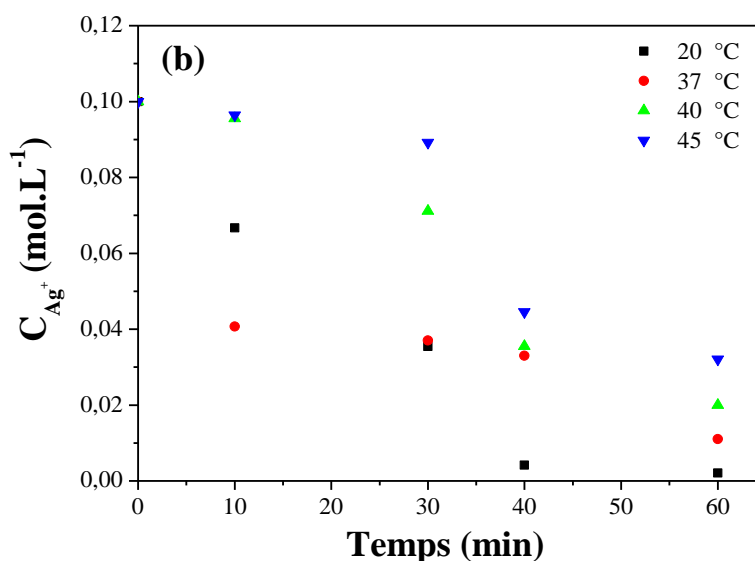
D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que la quasi-totalité des rendements sont meilleurs à pH = 3,3, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'à pH plus acide nous observons :

- Un dégagement d'hydrogène plus intense, ce qui conduit à un détachement du dépôt de l'argent sur le zinc et ainsi une diminution de la surface cathodique et qui engendre à son tour la diminution du rendement,
- Une diminution du nombre de sites cathodique disponibles pour la décharge des ions du métal réducteur, du fait qu'une partie de ces sites est le siège de la réduction des protons  $H^+$  (sites occupés par les bulles de gaz).

### III.4.3. Influence de la température

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la température a un effet significatif sur les réactions de cémentation. La figure III.16 représente l'évolution temporelle de la concentration en ions argent pendant le processus de cémentation en fonction de la température.





**Figure III.16.** Evolution temporelle de la concentration en ions  $Ag^+$  en fonction de la température pendant la cémentation (a) par la poudre de zinc et (b) sur la plaque de zinc dans la solution aqueuse contenant  $10^{-2} M$  de  $AgNO_3$  et  $pH=2$ .

L'examen des courbes montre que l'augmentation de la température fait diminuer la cinétique de cémentation de l'argent. Le calcul du rendement de récupération de l'argent en fonction de la température pendant 60 min de cémentation est donné dans le tableau III.14. L'analyse des résultats obtenus montre clairement que les taux de récupération de l'argent les plus élevés sont enregistrés à la température de 20 °C. En effet, cette température augmente la cinétique de la cémentation d'argent.

**Tableau III.14.** Rendements de récupération de l'argent par le zinc après 60 min de cémentation à différentes température.

Température (°C)	Rendement (%)	
	Poudre de zinc	Plaque de zinc
20	99,89	98,00
37	96,30	89,00
40	90,00	80,00
45	81,90	67,90

## *Conclusion générale & perspectives d'étude*

---

Les recherches scientifiques dans le domaine de traitement des eaux contenant des métaux lourds par cémentation nécessitent une amélioration des connaissances concernant l'effet des différents paramètres opératoires, les interactions entre ces derniers ainsi que les phénomènes hydrodynamiques qui gouvernent les réacteurs chimiques.

L'étude réalisée dans ce travail consiste à la récupération des métaux cuivre et argent par cémentation en utilisant le zinc comme métal sacrificiel dans un réacteur agité fermé. Cette étude nous a fourni les résultats que nous rappelons ci-dessous.

En premier lieu, nous avons étudié la cinétique de récupération du cuivre par la poudre de zinc dans le milieu sulfate acide. L'influence des différents paramètres opératoires (masse du zinc, concentration initiale en ions cuivre, pH, vitesse d'agitation et température) a été testée. Les résultats obtenus sur l'influence de la masse de la poudre de zinc montrent que le rendement maximal est obtenu pour une masse de zinc de 0,5 g, avec un rendement de 70,64 %. L'étude de l'effet de la concentration initiale en ion cuivre a montré que le rendement maximal est obtenu pour une concentration initiale en ion cuivre de  $10^{-1}$  M.

L'effet du pH a également été réalisé, cette étude nous a montré que le rendement en cuivre atteint le maximum à  $\text{pH} = 1,5$ .

Les essais concernant l'effet de la température ont été menés dans l'intervalle 20-45 °C. Ils ont montré que le taux de récupération de cuivre par la poudre de zinc le plus élevé est enregistré à la température de 37 °C. En effet, cette température augmente la cinétique de cémentation du cuivre et permet l'obtention de dépôts plus importants.

Les résultats de l'effet de la vitesse d'agitation ont montré que lorsque la vitesse d'agitation passe de 80  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  à 150  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , la solution s'appauvrit de plus en plus en ions cuivre. Ces résultats révèlent que dans cette gamme de vitesses, la cinétique de cémentation est accélérée avec la vitesse d'agitation.

L'évolution temporelle de la variation de  $\log \frac{C_{Cu}^0}{C_{Cu}}$  en fonction du temps n'est pas linéaire sur tout le domaine temporel, elle présente des cassures signe de l'existence de deux cinétiques : une première où une accélération du processus de cémentation au temps court est enregistrée, suivie au temps plus long par une seconde étape où le processus est freiné.

Le deuxième volet du présent travail a été consacré à l'étude de la cémentation du cuivre en utilisant une plaque de zinc. Les résultats obtenus ont montré que les taux de récupération du cuivre sont relativement élevés comparativement à ceux obtenus dans le cas de la cémentation du cuivre par la poudre de zinc. Ceci peut être expliqué par la diminution de la surface active offerte par la poudre de zinc en occupant les sites actifs disponibles pour la cémentation, ce qui conduit à la diminution de la surface cathodique, donc à la diminution des rendements.

Nous avons enregistré, d'une manière générale, une influence favorable sur la cinétique de la réaction de cémentation de l'argent par le zinc lorsque :

- la concentration initiale en ion argent est de  $10^{-1}$  M dans le cas de la cémentation par la poudre de zinc (rendement de 93,88 %) et de  $10^{-2}$  M dans le cas de la cémentation sur la plaque de zinc (rendement de 99,00 %),
- le pH est de 3,3,
- la température est de 20 °C.

L'étude de l'effet de la température nous a aussi 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  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$  en solution.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'exploiter des techniques plus sophistiquées (SAA, MEB, EDX, DRX, etc.) en vue d'une meilleure connaissance de la morphologie des dépôts obtenus ainsi que leurs compositions. Il est également souhaitable d'étendre cette étude à d'autres réactions de cémentation des métaux tels que le cadmium, l'or, etc. dans différents réacteurs (réacteur agité ouvert, réacteur à lit fixe, etc.).



## Références bibliographiques

- [1] A. Dib « Contribution à l'étude des phénomènes des transferts non stationnaires dans les systèmes thermo-électrochimiques », Thèse de Doctorat, Université de Bejaia (2008).
- [2] M. Miquel « Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire évaluation des choix technologiques (Dir.) », Rapport Sénat N° 261 (2001) 360.
- [3] J. F. Chiffoleau, D. Auger, E. Chartier, P. Michel, I. Truquet, A. Ficht, L. J. Gonzalez, L. A. Romana « Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France) » *Estuaries* 24 (6B) (2001) 1029.
- [4] D. Amoura « Modélisation d'un réacteur à lit fixe par la méthode des plans d'expérience. Application à la cémentation du cuivre par la poudre de zinc », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2011).
- [5] G. Puvvada, T. Tran « The cementation of Ag(I) ions from sodium chloride solutions onto a rotating copper disc » *Hydrometallurgy*, 37(2) (1995) 193.
- [6] Y. C. Guan, K. N. Han, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1139.
- [7] L. Makhloufi, S. Bourouina, S. Haddad « Cementation de l'argent par le cuivre en milieu concentré de chlorures » *Electrochim. Acta* 37(10) (1992) 1779.
- [8] P. Ozoil, J. C. Delachaux, W. G. Long. Actes de la deuxième conférence Maghrébine de génie des procédés, (1996) 688.
- [9] M. Fouletier, J. B. Mathieu, P. Noual « Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie » Ed, Pluralis, Paris (1980).
- [10] A. Berkani, Thèse de Doctorat, I.N.P.G, Grenoble, France (1992).
- [11] 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).
- [12] Thi My Dung Huynh « Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique », Thèse de Doctorat, Université de Paris Est (2009).
- [13] A. Ababsa « Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration », Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras (2013).
- [14] N. Sedira « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2013).
- [15] S. Bensaha « La décontamination des eaux usées sur un support naturel », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2016).

## Références bibliographiques

- [16] S. Bensaha « Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2018).
- [17] M. Dinitto ((Dossier SAM –les métaux lourds)), Ecole Nationale Supérieure des Mines de saint Etienne (1997).
- [18] Z. Mahi « Récupération des métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée cas de cuivre et plomb », Mémoire de Magister, Université d'Oran (2006).
- [19] K. Tizaoui « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2013).
- [20] D. Didier « Déterminants moléculaires de la tolérance au zinc des microorganismes eucaryotes», Thèse de Doctorat, Université de Henri Nancy (2010).
- [21] M. Safa « Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels», Thèse de Doctorat, Université de Mascara (2016).
- [22] N. Babakhoya « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2010).
- [23] M. Larekeb « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2015).
- [24] N. Bouchelkia « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2015).
- [25] L. Nakib «Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique » Mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).
- [26] D. Aurélien « Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par Escherichia coli et Cupriavidus metallidurans en colonnes de sable d'Hostun», Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2011).
- [27] S. Arris « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2013).
- [28] I. C. Smith, B. L. Carson « Trace metals in the environment» Silver. Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, MI, Vol. 2. (1977).
- [29] R. W. Boyle, R. W « Geochemistry of silver and its deposits with notes on geochemical prospecting for the element » Bull. Comm. Geol. Can. 160 (1968).

## Références bibliographiques

- [30] Law-West, D. Silver. Dans: Canadian minerals yearbook 1983-1984: review and outlook. N° de catalogue M38-5/33E, Direction des ressources minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa (1985).
- [31] S. I. Whitlow, D. L. Rice, D. L. « Silver complexation in river waters of central New York » Water Res. 19 (1985) 619.
- [32] Organisation Mondiale de la Santé. Guidelines for drinking-water quality. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. Ch. 15. Genève (1984).
- [33] A. Seriba « Décontamination des électrolytes pollués par procédé électromembranaire », Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique de Bordj el Bahri (2012).
- [34] N. Sana « Application des tiges dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau » Thèse de Doctorat, Université de Annaba (2016).
- [35] V. Inglezakis, H. Grigoropoulou « Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors » J. of Hazardous Materials 10 (2004) 37.
- [36] G. P. Power, I. M. Ritchie « Modern aspect of electrochemistry » Ed. R.E. White, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, Plenum Press, New York, Vol. 11 (1975).
- [37] C. A. Fleming « Hydrometallurgy of precious metals recovery » Hydrometallurgy 30 (1992) 127.
- [38] D.J. MacKinnon, T.R. Ingraham, R. Kerby, Can. Met. Quart, 10, 165 (1971).
- [39] J. Hajdu, Plat, and Surf. Finish. 29 (sept. 1996).
- [40] E. Guerra, D.B. Dreisinger, Hydrometallurgy 51 (1999) 155.
- [41] H. H. Nguyen, T. Tran, P. L. M. Wong, Hydrometallurgy 46 (1997) 55.
- [42] Y. J. Hsu, M.J. Kim, T. Tran, Electrochimica Acta, 44, 1617 (1999).
- [43] G. Puvvada, T. Tran, Hydrometallurgy 37 (1995) 193.
- [44] Y. C. Guan, K. N. Han, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) 1139.
- [45] C. Bozhkov, M. Petrova, ST. Rashkov, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 1009.
- [46] H. H. Nguyen, T. Tran, P. L. M. Wong, Hydrometallurgy 46 (1997) 55.
- [47] M. Pourbaix « Atlas d'Equilibres Electrochimiques », Gauthier-Villars & Cie, Paris (1963).
- [48] G. Milazzo, S. Caroli « Tables of Standard Electrode Potentials », John Wiley & Sons, New York (1978).

## Références bibliographiques

- [49] S. Bouchelaghem « Modélisation cinétique d'une réaction liquide-solide en réacteur agité ouvert. Application à la cémentation du système Cd/Zn » Mémoire de Magister, Université de Bejaïa.
- [50] J. W. Patterson, W. A. Jancuk « Cementation treatment of copper in wastewater » Proceeding of 32<sup>nd</sup> industrial waste conference, Lafayette (Ind, USA) 10-12 may, (1977) 853.
- [51] T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis, Environmental pollution 50 (1988) 243.
- [52] T. Agelidis, K. Fytianos, G. Vasilikiotis, Chemosphere, 14 (1985) 1001.
- [53] F. Lawson, Le Thi Nhan, Hydrometallurgy 81 (1981) G4/1.
- [54] G. Puvvada, T. Tran, hydrometallurgy 37 (1995) 193.
- [55] D. Anne. « Etude in situ, par spectroscopie infrarouge en mode ATR, des premières étapes de la formation d'un biofilm de Pseudomonas fluorescence et de sa réponse aux variations de la quantité de charbon organique dissous : application à la detection precoce du changement de la qualité de microbiologique d'une eau de distribution », Thèse de Doctorat, Université de Nancy (2017).
- [56] A. Dib, L. Makhloufi, « Cementation treatment of copper in wastewater: mass transfer in a fixed bed of iron spheres » Chem. Eng. Process. 43 (10) (2004) 1265.
- [57] L. Makhloufi, B. Saidani, H. Hammache « Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron » Water Res. 34(9) (2000) 2517.
- [58] M. El-Batouti « Removal of copper metal by cementation using a rotating iron cylinder » J. Colloid Interface Sci. 283 (2005) 123.
- [59] F. Gros, S. Baup, M. Aourousseau « Copper cementation on zinc and iron mixtures: Part 1: Results on rotating disc electrode » Hydrometallurgy 106 (2011) 127.
- [60] C. C. Kenna, I. M. Ritchie, P. Singh, Hydrometallurgy 23 (1990) 263.
- [61] L. Makhloufi, B. Saidani, C. Cachet, R. Wiart, Electrochim. Acta 43 (1998) 3159.
- [62] L. Makhloufi, B. Saidani, H. Hammache « Removal of lead ions from acidic aqueous solutions by cementation on iron », Water Res. 34 (9) (2000) 2517.
- [63] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, N. Akilal, Y. Maloum, J. Appl. Electrochem.
- [64] L. Makhloufi, H. Hammache, B. Saidani, Electrochem. Commun. 2(8) (2000) 552.
- [65] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, Synth. Met. 123 (2001) 515.
- [66] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, Corros. Sci. 45 (2003) 2031.

## Résumé

Dans le cadre de la double problématique (valorisation des métaux/dépollution), la cémentation électrochimique s'avère être une technique de choix dans la récupération d'ions métalliques en solution. C'est dans ce contexte que s'inscrit la thématique de notre travail qui consiste en l'étude de l'influence des paramètres opératoires, dictée sur la base de l'intérêt industriel, à savoir : la concentration initiale en ions cuivre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) et en ions argent ( $\text{Ag}^+$ ), le pH de la solution, la vitesse d'agitation et la masse initiale en métal sacrificiel (Zn) sur le rendement de la réaction de cémentation du cuivre et de l'argent par le zinc en milieu acide. Cette étude repose, en premier lieu, sur une analyse cinétique de l'ensemble des résultats obtenus ; ce qui a permis de cerner le comportement cinétique des réactions mises en jeu, d'une part et d'autre part le traitement des différents effets liés aux paramètres d'étude.

**Mots clés :** cémentation, dépollution, cuivre, argent, zinc.

## Abstract

In the context of the dual problematic (recovery of metals / depollution), electrochemical carburizing proves to be a technique of choice in the recovery of metal ions in solution. It is in this context that the theme of our work consists of the study of the influence of the operating parameters, dictated on the basis of industrial interest, namely: the initial concentration of copper ions ( $\text{Cu}^{+2}$ ) and silver ions ( $\text{Ag}^+$ ), the pH of the solution, the stirring speed and the initial sacrificial metal mass (Zn) on the zinc and copper cementation reaction yield of zinc in acidic medium. This study is based primarily on a kinetic analysis of all the results obtained; This made it possible to define the kinetic behavior of the reactions involved, on the one hand and the treatment of the different effects related to the study parameters.

**Key words:** cementation, depollution, copper, silver, zinc.

## ملخص

في سياق الإشكالية المزدوجة (استعادة المعادن / إزالة التلوث) ، تثبت الكربنة الكهروكيميائية بأنها تقنية الاختيار في استعادة أيونات المعادن في المحلول. في هذا السياق يتكون موضوع عملنا من دراسة تأثير المعلمات التشغيلية، التي تملئها على أساس المصلحة الصناعية، وهي: التركيز الأولي لأيونات النحاس ( $\text{Cu}^{+2}$ ) وأيونات الفضة ( $\text{Ag}^+$ )، ودرجة الحموضة في المحلول ، وسرعة التحريك والكتلة المعدنية الأولية (Zn) على عائد تفاعل الزنك والنحاس الاسمطي للزنك في الوسط الحمضي. تستند هذه الدراسة في المقام الأول إلى تحليل حركي لجميع النتائج التي تم الحصول عليها ؛ هذا جعل من الممكن تحديد السلوك الحركي للتفاعلات المعنية ، من جهة ومعالجة التأثيرات المختلفة المتعلقة بمعلمات الدراسة.

**الكلمات المفتاحية:** الكربنة الكهروكيميائية، إزالة التلوث، النحاس، الفضة، الزنك.