

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

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

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
Doctorat 3^{ème} Cycle

ETUDE DE LA LIXIVIATION DU PLOMB ET SES OXYDES PAR DES COMPOSES ORGANIQUES

Option : Génie de l'Environnement

Par : BENDEBANE Salima

Devant le jury

Président :	HAMDAOUI Oualid	Professeur	U.B.M. Annaba
Directeur de thèse :	TIFOUTI Lakhder	Professeur	U.B.M. Annaba
Co-Directeur de thèse :	DJERAD Souad	Professeur	U.B.M. Annaba
Examineurs :	REZGUI Yacine	Professeur	Université Oum-El-Bouaghi
	HAMLAOUI Youcef	Professeur	Université Souk-Ahras
	ZOUGAR Saida	MCA	U.B.M. Annaba

Année : 2017

Remerciements

Mes vifs remerciements vont à mon directeur de thèse M^r. **Lakhdar TFFOUJ** Professeur de l'Université d'Annaba qui m'a fait l'honneur et le plaisir de diriger ce travail. Vos conseils et vos encouragements m'ont permis de bien mener cette étude.

Je remercie également mon co-directeur de thèse, M^{me} **Souad DJERAD** Professeur à l'université d'Annaba qui a accepté de diriger ce travail de doctorat. Je vous remercie pour votre patience, votre disponibilité et vos conseils.

Je exprime toute ma gratitude à M^r **Ouahid HAMDAOUI** Professeur de l'université d'Annaba pour avoir acceptée de présider ce jury.

Je remercie vivement M^r **Yacine REZQUI** Professeur de l'Université de Oum-El-Bouaghi, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de faire partie du jury de cette thèse.

J'adresse mes profonds remerciements à M^r **Youssef HAMDAOUI** Professeur de l'Université de Souk Ahras, pour avoir accepté d'être rapporteurs et de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à: M^{me} **Saida ZOUGAR** Docteur de l'université d'Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury de cette thèse.

J'adresse toute ma gratitude à mes sœur(e)s, mes ami(e)s, collègues et à toutes les personnes qui m'ont aidé pour la réalisation de ce travail.

Dédicace

*A tous les gens qui m'aiment 😊... et à tous les gens que
j'aime 😊*

SALMA

Liste des figures

Figure 1.1 : Composition des déchets solides produits en Algérie.	05
Figure 1.2 : Différents types des déchets.	06
Figure 1.3 : Cycle de vie d'un produit.	10
Figure 1.4 : Schéma directeur de gestion des déchets solides en Algérie.	11
Figure 1.5 : Modes d'élimination des déchets en Algérie.	13
Figure 1.6 : Devenir des polluants dans les sols.	16
Figure 2.1 : Micrographies MEB de plomb en poudre	34
Figure 2.2 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour la manipulation (a) et le dosage (b) (1 : Agitateur mécanique ; 2 : thermostat ; 3 : Réacteur en verre ; 4 : bain-marie)	36
Figure 2.3 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes concentrations des acides	38
Figure 2.4 : Evolution du pH au cours de la dissolution du plomb dans différents milieux acides	40
Figure 2.5 : Diagramme de précipitation du plomb en fonction de la concentration dans l'eau.	40
Figure 2.6 : Structure de citrate de plomb	41
Figure 2.7 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différents volumes de la solution acide	42
Figure 2.8 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation par les six (06) acides	43
Figure 2.9 : Effet des conditions hydrodynamiques sur la dissolution de Pb avec les acides propionique et citrique.	45
Figure 2.10 : Effet de l'agitation mécanique et magnétique sur la dissolution de Pb avec l'acide citrique et propionique	46
Figure 2.11 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes valeurs de la température ($C_{acide} = 0,05M$).	
Figure 2.12 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes valeurs de température ($C_{acide} = 0,005M$).	49
Figure 2.13 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du plomb en fonction du temps dans le milieu formate	51
Figure 2.14 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution	

du plomb en fonction du temps dans le milieu acétate	51
Figure 2.15 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du plomb en fonction du temps dans le milieu citrate	52
Figure 2.16 : Evolution du rendement de dissolution en fonction du temps pour différentes masses du plomb	53
Figure 3.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution du Pb_3O_4 et PbO_2 .	59
Figure 3.2 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes concentrations des acides	61
Figure 3.3 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différents volume de solution	62
Figure 3.4 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation	63
Figure 3.5 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes valeurs de température ($C_{acide} = 0,05 M$)	65
Figure 3.6 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes valeurs de température ($C_{acide} = 0,005 M$)	66
Figure 3.7 : Variation du pH au cours de la dissolution du PbO par les six acides organiques	68
Figure 3.8 : Diagramme de prédominance du plomb à $C = 10^{-4}M$ en fonction du pH.	69
Figure 3.9 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes valeurs de pH de l'acide citrique	69
Figure 3.10 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du PbO en fonction du temps dans le milieu formate	70
Figure 3.11 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du PbO en fonction du temps dans le milieu acétate	70
Figure 3.12 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du PbO en fonction du temps dans le milieu citrate	71
Figure 3.13 : Etude de l'évolution du PbO en fonction de temps à différents milieux d'acides en variant les masses du polluant (PbO)	72
Figure 3.14 : Evolution de la dissolution du Pb et PbO en fonction du temps dans différents milieux acides organiques ($w = 0tr/min$)	73
Figure 3.15 : Evolution de la dissolution du Pb et PbO en fonction du temps dans	

différents milieux acides organiques ($w = 350\text{tr/min}$)	74
Figure 3.16 : Evolution de la dissolution du Pb_3O_4 en fonction du temps pour différentes concentrations des acides	76
Figure 3.17 : Dissolution du PbO_2 en présence des acides organiques	76
Figure 3.18 : Dissolution du PbO_2 et Pb_3O_4 en présence des acides organiques pour différentes valeurs de volume. ($n_{\text{acide}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$).	79
Figure 3.19 : Dissolution du PbO_2 et Pb_3O_4 en présence des acides organiques pour différentes valeurs de volume. ($C = 0,05\text{M}$)	80
Figure 3.20 : Evolution de la dissolution du Pb_3O_4 en fonction du temps pour différentes valeurs de la température	81
Figure 3.21 : Evolution de la dissolution du PbO_2 en fonction du temps pour différentes valeurs de la température	82
Figure 3.22 : L'effet de la masse du Pb_3O_4 sur la vitesse de dissolution dans différents milieux acides	83
Figure 3.23 : L'effet de la masse du PbO_2 sur la vitesse de dissolution dans différents milieux acides	84
Figure 3.24 : Dissolution du PbO_2 et Pb_3O_4 en présence d'un mélange équimolaire des acides organiques à différentes valeurs de concentrations.	85
Figure 3.25 : Evolution de la dissolution du Pb et ses oxydes dans différents milieux acides organiques	86
Figure 4.1 : Micrographies MEB de plomb métallique en grain à deux échelles (a : 114x ; b : 400x).	92
Figure 4.2 : Micrographies MEB de plomb attaqué par différents acides organiques à 1500x	94
Figure 4.3 : Micrographies MEB des particules de plomb attaqués par un mélange des acides après 03 mois	95
Figure 4.4 : Micrographies MEB de particule de plomb avant (a) et après deux ans d'attaque par les déchets de cuisine (b) (400x)	96
Figure 5.1 : Représentation schématique de la couche limite adjacente à la surface d'un solide dissout et le gradient de concentration du soluté.	99
Figure 5.2 : Schéma du modèle de décomposition à cœur rétrécissant	100
Figure 5.3 : Modèle de pénétration de Higbie.	100
Figure 5.4 : Schéma descriptif du modèle du cœur rétrécissant.	101

Figure 5.5 : Représentation de la particule réactive lorsque la réaction est sous contrôle chimique.	102
Figure 5.6 : Représentation des concentrations des réactifs et produits dans le cas d'un contrôle diffusionnel.	103
Figure 5.7 : Evolution de G en fonction du temps pour Pb et PbO en présence de l'acide acétique et à 25°C.	105
Figure 5.8 : Evolution de G' en fonction du temps pour Pb et PbO en présence de l'acide acétique et à 25°C.	106
Figure 5.9 : les résultats obtenus en adoptant l'équation modifiée du régime chimique pour les différents acides.	107
Figure 5.10 : Représentation graphique des modèles qui peuvent contrôler la dissolution du Pb ₃ O ₄ et PbO ₂ avec l'acide acétique et à 25°C	108
Figure 5.11 : Représentation graphique des trois régimes qui peuvent contrôler la dissolution du Pb ₃ O ₄ et PbO ₂ avec l'acide acétique et à 25°C	109
Figure 5.12 : Application du modèle de Levenspiel sur les résultats obtenus dans le cas du Pb ₃ O ₄ et PbO ₂	109
Figure 5.13 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du plomb et ses oxydes par l'acide acétique	112

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Quantité de déchet produite par secteur en Algérie	07
Tableau 1.2 : Quantité des déchets dangereux dispersés en Algérie	08
Tableau 1.3 : Quantité de déchets d'activité de soins produite par secteur en Algérie	09
Tableau 1.4 : Nuisances créés par une décharge.	15
Tableau 1.5 : Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes règlementations.	20
Tableau 2.1 : Composition chimique de Pb en poudre	34
Tableau 2.2 : Caractéristiques des différents réactifs utilisés dans la dissolution du plomb	35
Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des valeurs du pH pour les différents acides dans la dissolution du PbO	68
Tableau 3.2 : Coefficient de dissociation K_d de chaque acide testé à différentes concentrations	78
Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des rendements de dissolution	87
Tableau 5.1 : Equations données par la régression linéaire	110
Tableau 5.2 : Valeurs de la constante de vitesse ($k \cdot 10^3 \text{ min}^{-1}$)	111
Tableau 5.3 : Energie d'activation (en kJ/mol) de la dissolution du Pb, PbO, Pb ₃ O ₄ et PbO ₂	113

Nomenclature

b	Coefficient stoechiométrique
C	Concentration du solide dans le solvant
D	Coefficient de diffusion
E_a	Energie d'activation
h	Epaisseur de la couche d'eau non agité (couche limite)
K	Constante d'équilibre d'une réaction
K_1	Constante de vitesse d'association
k_2	Constante de vitesse de dissociation
k_d	Coefficient de dissociation
k_f	Coefficient de formation
k_t	Coefficient de transfert
L	Ligand
M	Métal
m	Masse du solide
ML	Complexe formé
R	Rayon initial de la particule sphérique
r_c	Rayon de la particule
S	Surface du solide
S_t	Rapport à la solubilité
t	Temps
t_c	Temps fini
V	Volume du solvant
x	Fraction du solide
ρ_B	Masse volumique du constituant B (kg/cm^3)
τ_c	Temps caractéristique chimique

Abréviation

AAS	Atomic absorption spectroscopy (Spectroscopie d'absorption atomique)
APC	Assemblée populaire communale
C & D	Construction and demolition (Construction et démolition)
CET	Centre d'enfouissement technique
CNERIB	Centre national d'étude et de recherche intégrée en bâtiment
COT	Carbone organique total
DM	Décharges municipales
DRX	Diffraction par rayon X
EDTA	Ethylène-diamine-tétraacétique
ETM	Eléments traces métalliques
FDA	Food and drug American administration
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
KDa	Kilo Dalton
LBP	Lead-based paint (peinture à base de plomb)
MATE	Ministère de l'aménagement de territoire et de l'environnement
MEB	Microscopie à balliage électronique
MES	Matières en suspension
OFH	Oxyde ferrique hydraté
OMS	Organisation mondiale de santé
PED	Pays en voie de développement
SPLP	Synthetic precipitation leaching procedure(Procédé de lixiviation par précipitation synthétique)
PVC	Polychlorure de vinyle
REFIOM	Résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure (procédure de lixiviation caractéristique de la toxicité)

Table des matières

Préface	
Introduction générale	01
Chapitre 1 : Généralités sur les déchets solides en Algérie	
1.1. INTRODUCTION	04
1.2. DECHETS SOLIDES EN ALGERIE	04
1.2.1. Composition des déchets solides en Algérie	05
1.3. DIFFERENTS TYPES DE DECHETS EN ALGERIE	05
1.3.1. Déchets ménagers	06
1.3.2. Déchets industriels	06
1.3.3. Déchets inertes	07
1.3.4. Déchets dangereux	08
1.3.5. Déchets d'activité de soin	08
1.4. CYCLE DE VIE D'UN PRODUIT	09
1.5. GESTION ET TRAITEMENT DES DECHETS	10
1.5.1. Organisation du service d'élimination des déchets solide en Algérie	10
1.5.2. Différents modes du stockage des déchets	11
1.6. IMPACT DES DECHARGES SAUVAGES	13
1.6.1. Sur l'environnement	13
1.6.2. Sur la santé humaine	15
1.7. CONTAMINATION DES SITES DE DECHARGES	15
1.8. CONTROLE DE LA POLLUTION DES SOLS	16
1.9. POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS	17
1.9.1. Pollution par le plomb	17
1.9.2. Comportement du plomb dans l'environnement	18
1.9.3. Réglementations et recommandations	20
1.10. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	20
1.10.1. Récupération du plomb à partir des batteries	21
1.10.2. Dissolution du plomb et ses oxydes	23
1.10.3. Sols contaminés par le plomb	24
1.10.4. Dissolution du plomb dans les décharges	25

1.10.5. Pollution des eaux souterraine par la spéciation du plomb à partir du lixiviat des décharges	26
1.10.6. Extraction du plomb	27
1.10.7. Lixiviation du plomb	28
Références bibliographiques	30

Chapitre 2 : Dissolution du plomb métallique en poudre par des acides organiques

2.1. INTRODUCTION	33
2.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	34
2.2.1. Matériels et réactifs utilisés	34
2.2.2. Méthodes	36
2.3. ETUDE DE LA DISSOLUTION DU PLOMB METALLIQUE EN POUDRE	37
2.3.1. Effet de la concentration de l'acide	37
2.3.2. Suivi du pH	39
2.3.3. Effet du volume de la solution	41
2.3.4. Effet de la vitesse d'agitation	43
2.3.5. Effet des paramètres hydrodynamique	44
2.3.6. Comparaison entre deux types d'agitation (mécanique et magnétique)	45
2.3.7. Effet de la température	47
2.3.8. Effet de l'ajout des sels	50
2.3.9. Effet de la masse	53
CONCLUSION	54
Références bibliographiques	55

Chapitre 3 : Dissolution des oxydes de plomb (PbO, PbO₂ et Pb₃O₄) dans différents milieux acides organiques

3.1. INTRODUCTION	58
3.2. REACTIFS CHIMIQUES UTILISES	58
3.3. MODE OPERATOIRE	59
3.4. DISSOLUTION DU MONOXYDE DE PLOMB EN MILIEU ACIDE	59

ORGANIQUE	
3.4.1. Effet de la concentration de l'acide	60
3.4.2. Effet du volume de la solution	61
3.4.3. Effet de la vitesse d'agitation	62
3.4.4. Effet de la température	64
3.4.5. Suivi du pH	67
3.4.6. Effet de l'ajout de sels	70
3.4.8. Effet de la masse	71
3.4.9. Etude comparative entre Pb et PbO	72
3.5. ETUDE DE LA DISSOLUTION DE PbO ₂ ET Pb ₃ O ₄ EN MILIEU ACIDE	75
ORGANIQUE NON AGITE	
3.5.1. Effet de la concentration	75
3.5.2. Etude de la stabilité et de l'affinité des complexes Métal-Ligand	77
3.5.3. Effet du volume	79
3.5.4. Effet de la température	80
3.5.5. Effet de la masse	83
3.5.6. Mélanges des acides	84
3.5.7. Etude comparatives entre les quatre solides	86
3.5.7. CONCLUSION	87
Références bibliographiques	89

Chapitre 4 : Dissolution du plomb métallique en grains

4.1. INTRODUCTION	91
4.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DU PLOMB EN GRAINS	91
4.3. DISSOLUTION DU PLOMB EN GRAINS PAR LES ACIDES ORGANIQUES	92
4.3.1. Expériences préliminaires	92
4.3.2. Dissolution du plomb en grains	92
4.3.3. Dissolution du plomb en grains par un mélange des acides	95
4.3.4. Dissolution du plomb en grains en présence d'un mélange de déchets organiques	95

4.6. CONCLUSION	96
-----------------	----

Chapitre 5 : Etude cinétique de la dissolution du plomb et ses oxydes

5.1. INTRODUCTION	98
5.2. MODELES DE DISSOLUTION	98
5.2.1. Modèle de barrière interfaciale	99
5.2.2. Modèle de Higbie : Modèle de pénétration	100
5.2.3. Modèle de Danckwerts : modèle de renouvellement de surface	101
5.2.4. Shrinking core model : Modèle de la sphère à noyau rétrécissant	101
5.3. ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION DU Pb ET SES OXYDES	104
5.3.1. Détermination du régime cinétique de la dissolution de Pb et PbO	104
5.3.2. Détermination du régime cinétique de la dissolution de PbO ₂ et Pb ₃ O ₄	107
5.3.3. Détermination de la constante de vitesse	111
5.3.4. Détermination de l'énergie d'activation	112
5.4. CONCLUSION	113
Références bibliographique	114
CONCLUSION GENERALE	115
Annexes	117
Résumés	

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation continue de la quantité des déchets solides provoque un sérieux danger pour le cadre de vie, les écosystèmes, la santé publique et l'économie ; pour cela la gestion de ces derniers demeure une préoccupation et un sujet d'actualité [1-4].

En Algérie, la gestion des déchets en général et celle des déchets solides en particulier est un défi tributaire des modes de vie, de la croissance démographique accélérée des zones urbaines, de l'inexistence d'une politique adéquate de gestion des rejets industriels et agricoles [5-9]. Bien que les déchets solides industriels ne représentent pas le tonnage le plus important, ils constituent la menace très lourde pour l'environnement, notamment ceux contenant des composés à base de métaux en raison de leur caractère toxique et dangereux [10]. De nature et de compositions très diverses, ils constituent aussi la catégorie de déchets pour laquelle l'éventail des solutions est le plus large, et donc aussi celle pour laquelle le choix d'une solution devrait être le plus difficile.

Dans les pays en voie de développement (PED), la culture du tri sélectif des déchets n'existe pas. Donc, on peut trouver des déchets ménagers et industriels mélangés entre eux dans les sites naturels et à l'air libre. Dans ces décharges sauvages, un très grand nombre de réactions chimiques s'effectuent donnant lieu à des contaminations sévères des sols. Parmi ces réactions, on trouve celles de la fermentation des déchets organiques qui produisent différents composés organiques à faible poids moléculaire [13, 14] tels que les acides acétique, citrique, malique, formique, etc., qui sont susceptibles de dissoudre les métaux avec lesquels ils entrent en contact.

Ce travail est consacré au plomb, un métal largement utilisé, et ses oxydes. Il a consisté en une étude cinétique de la dissolution du plomb métallique et ses oxydes (PbO , PbO_2 et Pb_3O_4) en présence des acides organiques (formique, acétique, propionique, malonique, malique et citrique) en fonction de plusieurs paramètres (température, concentration des réactifs, agitation, rapport liquide/solide, et l'ajout de sels).

L'objectif a été l'étude de la lixiviation de ces substrats sous l'action des acides considérés dans le but de déterminer la possibilité de leur passage en solution, et donc pouvant diffuser dans de nombreux milieux.

Cette étude, qui constitue une thèse de doctorat, comprend plusieurs rubriques. D'abord, un premier chapitre est consacré à la situation des déchets solides dans le pays, où il est donné également des notions fondamentales sur le plomb métallique et ses oxydes

concernant leurs propriétés, leur toxicité et l'effet sur l'environnement. La partie expérimentale est consacrée à la dissolution du plomb et ses oxydes (PbO , PbO_2 et Pb_3O_4) en présence des six acides organiques considérés en faisant varier les paramètres cités précédemment.

Cette partie expérimentale comprend quatre chapitres, dont le premier est consacré à la dissolution du plomb métallique en poudre. Le second chapitre traite de la dissolution des oxydes de plomb. Quant au troisième, il contient l'étude réalisée sur la dissolution du plomb métallique en grains. Enfin, le dernier chapitre a consacré en une étude cinétique qui a consisté en l'exploitation des résultats expérimentaux pour déterminer des paramètres cinétiques tels que la constante de vitesse et l'énergie d'activation.

Enfin, une conclusion générale termine cette thèse en résumant l'essentiel des résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] G. Matejka, M. Rinke, R. Mejbri, and H. Bril, “Pollution engendree par un lixiviat de decharge d’ordures menageres: Bilan hydrique et caracterisation,” *Environ. Technol.*, vol. 15, no. 4, pp. 313–322, 1994.
- [2] T. Aoudia, “Application d’un modèle de dispersion pour l’évaluation de la pollution atmosphérique au voisinage d’une décharge non contrôlée.” *Pollution atmosphérique*, N°144, p. 102-116, 1994.
- [3] M. Sharholy aet al, “Municipal solid waste management in Indian cities – A review,” *Waste Management* 28: 459–467, 2008
- [4] T. Rogaume, Caractérisation expérimentale et modélisation de l’émission de polluants lors de l’incinération des déchets ménagers. thèse de Doctorat, Poitiers, 2001.
- [5] F. Medafer and R. Khemissi, “Caractérisation et choix d’une filière de traitement des déchets ménagers et assimilés de la ville d’Oran (Région Ouest),” thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran « Mohamed Boudiaf », 2013.
- [6] F. Mezouari-Sandjakdine, “Conception et exploitation des centres de stockage des déchets en Algérie et limitation des impacts environnementaux”, thèse de Doctorat, Limoges, 2011.
- [7] A. Benziane, “Contribution à l’étude de la gestion des déchiets solides dans les deux communes Terny et ghroba» de la willaya de Tlemcen,” mémoire de Magister, 2013.
- [8] N. Louai, “Evaluation énergétique des déchets solides en Algérie,” thèse de Doctorat, Université El Hadj Lakhdar de Batna, 2008.
- [9] M. D. Zaafour, “Impact des décharges sauvages sur les Zones Humides de la région d’El-Tarf,” mémoire magister, Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [10] D. L. Jones and P. R. Darrah, “Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere,” *Plant Soil*, vol. 166, no. 2, pp. 247–257, 1994.
- [11] M Gérard Miquel, “Les effets des métaux lourds sur l’environnement et la santé,” vol. Rapport d’information n°261, 2001.
- [12] C. Bliiefert and R. Perraud, “Chimie de l’Environnement Air, Eau, Sols, Déchets.,” *Eau Sols Dechets Deboeck Univ. Eds*, pp. 369–388, 2004.
- [13] P. A. Van Hees, D. L. Jones, and D. L. Godbold, “Biodegradation of low molecular weight organic acids in a limed forest soil,” *Water Air Soil Pollut. Focus*, vol. 3, no. 4, pp. 121–144, 2003.
- [14] P. A. van Hees, D. L. Jones, and D. L. Godbold, “Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 34, no. 9, pp. 1261–1272, 2002.

Chapitre 1

Généralités sur les déchets solides en Algérie

1.1. INTRODUCTION

A cause de l'augmentation de la population et le développement des techniques agricoles et industrielles, la société algérienne a généré des quantités de déchets de plus en plus importantes. La pollution engendrée par l'accroissement des quantités et la nature des déchets produits est devenue un problème majeur faisant obstacle au développement humain durable. La réduction des volumes de déchets à la source est certainement la solution la plus efficace tant du point de vue environnemental qu'économique. En revanche, une fois les déchets produits, la seule alternative est la mise en décharge ou le traitement. Afin de choisir la méthode de traitement la plus adaptée (efficacité et coût du traitement), il faut tout d'abord identifier les différents types de déchets en fonction de leurs spécificités.

La gestion des déchets dépend de leur nature, à cet effet on distingue notamment les déchets solides et liquides. En Algérie, la gestion des déchets solides continue à être un problème pour les services à cause de l'importance des quantités générées par les différentes activités et l'absence de traitements efficaces.

À titre de chapitre introductif, cette revue bibliographique présente, dans un premier temps, une brève estimation de la production quotidienne des déchets solides en Algérie ; ensuite, quelques notions des différents types de déchets et leur classification selon la législation algérienne, et enfin, un aperçu sur le cycle de vie d'un déchet et le danger qu'il provoque. Il est également décrit sommairement la gestion et le traitement d'un déchet solide, la contamination des sites de décharges. A la fin, on termine ce chapitre par la pollution causée par les métaux en se référant à quelques travaux antérieurs.

1.2. DECHETS SOLIDES EN ALGERIE

Plusieurs paramètres mis en jeu tels que le niveau socio-économique, le mode de vie des citoyens, les mouvements saisonniers de populations et le climat peuvent influencer sur la production journalière de déchets dans les villes [1, 2].

Il est à souligner que la quantité de déchets produite en Algérie est estimée à 8,5 millions de tonnes/an. La production quotidienne des déchets d'un algérien en zone urbaine

est passée de 0,76 kg/jour en 1980 à 0,9 kg/jour en 2002, pour arriver à 1,2 kg/jour en moyenne en 2005. Au niveau des villes moyennes, cette production avoisine 0,8 kg/j/habitant [3].

Pour estimer la production future des déchets solides en Algérie une étude prospective a été faite. Il a été trouvé que pour l'année 2020, nous arriverons donc à des quantités de déchets non collectés encore plus importantes [3].

1.2.1. Composition des déchets solides en Algérie

Les déchets sont principalement composés de matière organique (72%), plastique (10%), papier/carton (9%), chiffons et autres (4%), métaux (3%) et verre (2%) [3]. Cette composition reflète le mode de consommation des ménages algériens qui est basé dans une grande partie sur les produits frais (fruits et légumes) conjugué à l'absence de tradition de produits de conserves.

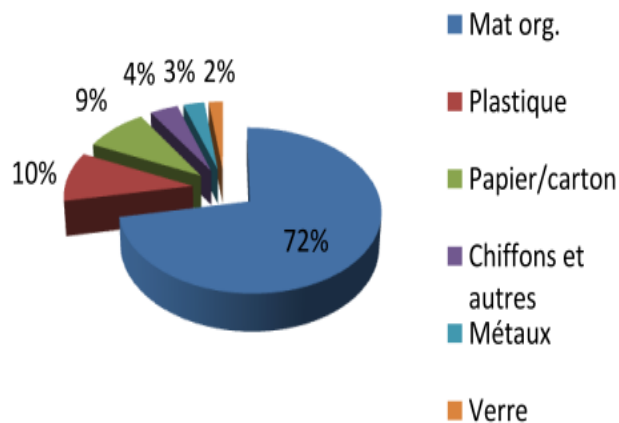


Figure 1.1 : Composition des déchets solides produits en Algérie [3].

1.3. DIFFERENTS TYPES DE DECHETS EN ALGERIE

On distingue différents types de déchets résultant de divers processus, dont chacun subit une méthode de gestion appropriée; parmi les déchets solides générés en quantité importante en Algérie on cite :

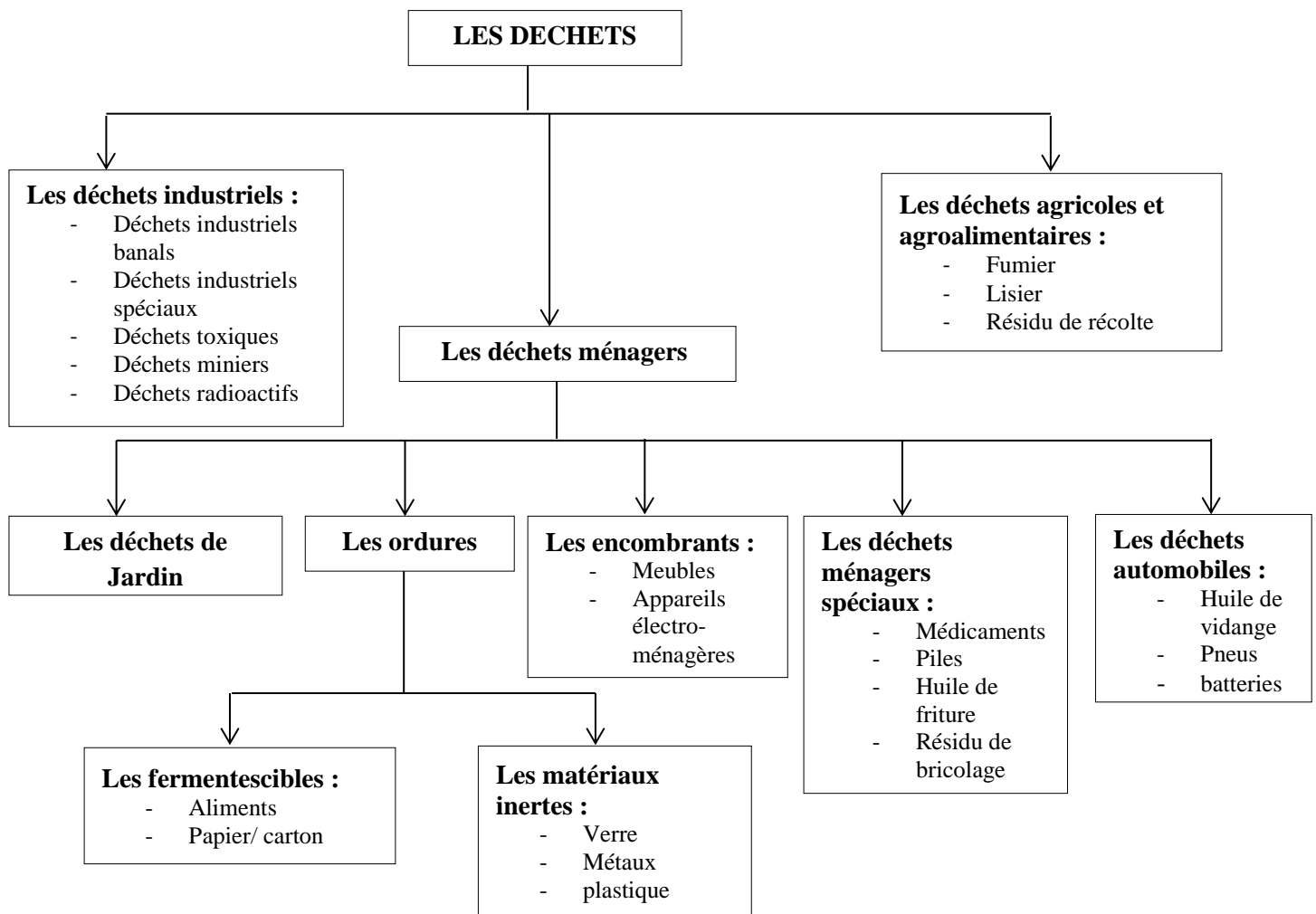


Figure 1.2 : Différents types des déchets.

1.3.1. Déchets ménagers

Littéralement, les déchets ménagers sont les déchets produits par les ménages. Il s'agit essentiellement des ordures ménagères provenant de la cuisine ou de la salle de bain ainsi que des encombrants (le vieux lit, le vieux frigidaire, la vieille télévision ...). On peut aussi inclure sous cette rubrique les emballages (papier, carton, plastique, bois, verre...). Ces déchets sont susceptibles de trouver partiellement une valorisation [3].

Ce type de déchets est plus dominant dans les poubelles type algérienne. En effet, un tonnage supérieur à 5,2 million tonnes a été rejeté chaque an [11, 12].

1.3.2. Déchets industriels

Les déchets industriels sont les déchets produits par l'industrie, le commerce, l'artisanat, etc. Ils contiennent :

- Les déchets industriels banals collectés séparément des déchets ménagers et assimilés, mais dont les modalités et les conditions de traitement sont les mêmes que celles des déchets ménagers et assimilés [13] ;
- Les déchets des chantiers "bâtiment et travaux publics" (déchets de construction, démolition et réhabilitation remblais, déblais, déchets de terres, pierres,...) [4] ;
- Les déchets nucléaires sont des résidus non réutilisables issus des centrales nucléaires et essentiellement caractérisé par la présence de produits radioactifs émetteurs de rayonnements [4] ;
- Les déchets toxiques sont des matières rejetées, souvent sous forme de produit chimique, qui peut causer la mort ou de graves blessures aux choses vivantes [3] ;
- Les déchets miniers regroupent tous les types de déchets directement ou indirectement issus de l'exploitation minière [15] ;

Le tableau 1.1 représente les principales entreprises polluantes sur le territoire national et les quantités des déchets produites par secteur.

Tableau 1.1 : Quantité de déchet produite par secteur en Algérie [11].

Secteur d'activité industrielle	Tonne/an
Ind. Sidérurgiques, métallurgique, mécaniques, électriques	955,700
Déchets des mines et carrières	212,000
Déchet résultants de la production d'énergie (hydrocarbures)	49,700
Cuirs et chaussures	12,300
Textiles, confection	4,400
Chimie, caoutchouc, plastique	3,200
Bois, papier, imprimerie	2,700
Industrie alimentaires, tabac, allumettes	2,100

Il faut noter que la production des déchets solides industriels est estimée à 1242,1 tonnes/an. En effet, ces déchets sont généralement stockés sur les lieux de production sans tenir compte des normes et des règles environnementales, c'est pourquoi ces déchets peuvent être une source importante de pollution [11].

1.3.3. Déchets inertes

Tous déchets provenant notamment de l'exploitation des carrières, des mines, des travaux de déplétion, de construction ou de rénovation, qui ne subissent aucune modification physique chimique, ou biologique lors de leurs mise en décharge, et qui ne sont pas

contaminés par des substances dangereuses ou d'autres éléments générateurs de nuisance, susceptibles de nuire à la santé et /ou à l'environnement .

Selon les estimations effectuées par une étude du CNERIB (Centre National d'Etude et de Recherche Intégrée en Bâtiment), l'Algérie produirait plus 2,5 millions de tonnes de déchets inertes ; dont près de 12% d'acier et 40% de béton, déversés dans des dépotoirs sauvages et des zones de gravats couvrant des dizaines d'hectares de terres agricoles [11].

1.3.4. Déchets dangereux

Cette famille regroupe des déchets essentiellement issus d'activité industrielles, agricoles, de soins, de services et toute autres activités qui en raison de leur natures et de la composition des matières qu'ils contiennent ne peuvent pas être collectés, transportés et traités dans les même conditions que les déchets ménagers et assimilés et les déchets inertes [3].

L'Algérie génère des quantités plus importantes des déchets dangereux par an. Le tableau 1.2 représente les différents déchets dangereux dispersés en Algérie. En effet, malgré ces chiffres importants l'Algérie reste stagnée devant cette catastrophe [11].

Tableau 1.2 : Quantité des déchets dangereux dispersés en Algérie.

Déchets	Quantité en tonnes/ an
Déchets d'origine minérale	55.000
Boues minérales	15.000
Résidus de pétrochimie et de cokéfaction	58.000
Boues polluées au zinc	25.000
Solvants organiques, résidus de peinture	4.000
Boues métalliques et électrolytiques	2.000
Résidus de fabrication	2.500

1.3.5. Déchet d'activité de soin

Ce sont tous les déchets issus des activités de diagnostique, de suivi et de traitement préventif ou curatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire comme les seringues, milieux de culture, fragments anatomiques, pansements, etc. La composition moyenne des déchets d'activité de soin produits en Algérie est représentée dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Quantité de déchets d'activité de soins produite par secteur en Algérie.

Types de déchets hospitalières	Quantités en Tonnes /An
Déchets hospitaliers ordinaires	67.000
Déchets hospitaliers infectieux	22.000
Déchets hospitaliers toxiques	29.000
Déchets hospitaliers spéciaux	7.000

1.4. CYCLE DE VIE D'UN PRODUIT

Le cycle de vie d'un produit passe par différentes étapes depuis la production jusqu'à l'évacuation finale, en général ils sont aux nombres de cinq étapes [12, 13].

Au premier lieu c'est l'étape d'extraction et la transformation des matières premières, elle a souvent son impact environnemental [12, 14, 15].

En seconde étape, la fabrication d'un produit peut impacter fortement l'environnement par le type de consommation énergétique, d'éventuelles émissions dans l'environnement, et des déchets qui peuvent en résulter (emballage, conditionnement, etc.) [12, 15]. Une fois le produit est fabriqué, il doit être transporté, ce dernier constitue une source de pollution par émission de gaz à effet de serre [9]. Ensuite viendra l'étape d'utilisation pour certains produits, il y'a la consommation d'énergie, de l'eau ou d'autres types de consommables (papier, encre) ; pour cela cette étape peut être source de pollution au cours du cycle de vie du produit nécessitant une démarche d'éco-conception dont le but est de réduire les impacts environnementaux [9]. En dernier lieu, on arrive à l'expiration du produit, où le produit atteint la fin de son cycle de vie pour différentes raisons qui peuvent être liées aux attentes du marché, à l'innovation technologique et aux stratégies de développement qui engendrent des modifications du produit, ou simplement au fait que les produits vieillissent et finissent par être remplacés [12, 13].

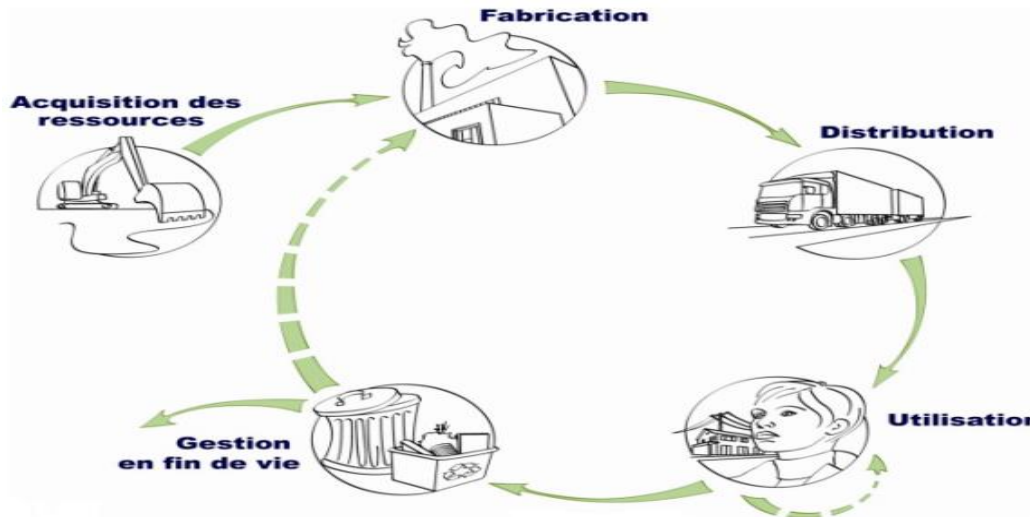


Figure 1.3 : Cycle de vie d'un produit.

Dans les pays industrialisés, la gestion des déchets est soumise à une réglementation rigoureuse. C'est le producteur qui assure la responsabilité du produit pour tout son cycle de vie, cela sous-entend aussi la responsabilité de son bon traitement après utilisation. Le producteur doit évaluer un produit pendant tout son cycle de vie et donc prendre en charge les frais de son recyclage ou de son élimination, si sa revalorisation s'avère impossible ou économiquement non rentable [4].

1.5. GESTION ET TRAITEMENT DES DECHETS

L'objectif ultime de la gestion des déchets étant de réduire le volume des matériaux destinés à la décharge finale pour minimiser les risques de pollution qu'ils peuvent avoir sur la santé (émission du biogaz, lixiviat pathogènes, etc.) et l'environnement (le changement global du climat causé par les émissions des gaz à effet de serre) [12].

1.5.1. Organisation du service d'élimination des déchets solide en Algérie

En dépit des gros problèmes de pollution causés par les déchets solides dans notre pays, les pouvoirs publics ont élaboré une stratégie d'action qui s'articule autour de plusieurs axes permettant la prévention de la pollution liée aux déchets solides. Deux étapes sont essentielles dans cette stratégie : l'enlèvement et l'élimination. L'enlèvement des déchets compte la pré-collecte et la collecte elle-même. L'élimination fait référence au compostage, incinération, à la mise en décharge et l'enfouissement, cette dernière technique est la plus utilisée en Algérie.

La figure 1.4 résume les différentes étapes de la gestion des déchets solides en Algérie.

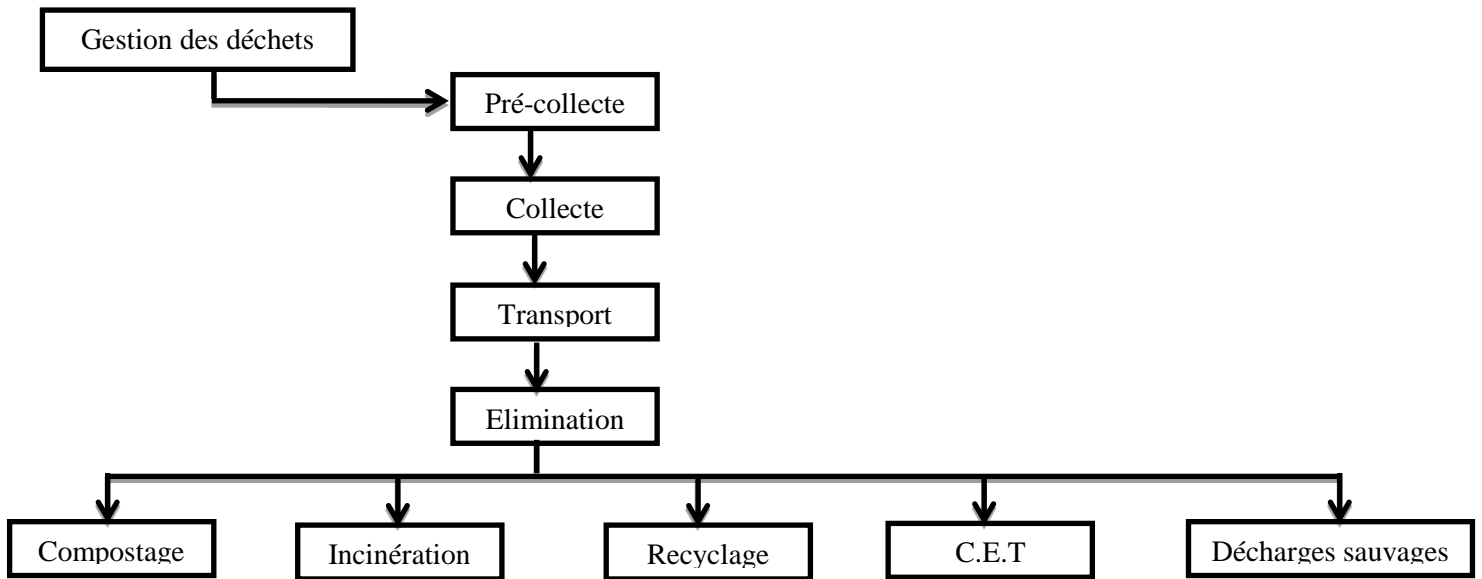


Figure 1.4 : Schéma directeur de gestion des déchets solides en Algérie.

1.5.2. Différents modes du stockage des déchets

Stocker les déchets dans une décharge est la méthode la plus traditionnelle pour s'en débarrasser et encore la plus courante dans la plupart des pays. Utiliser une décharge qui minimise les impacts sur l'environnement peut être une solution saine et à moindre coût pour stocker les déchets ; néanmoins une méthode plus efficace sera sans aucun doute requise lorsque les espaces libres appropriés diminueront. En effet, on distingue différents modes de gestion du stockage des déchets.

1.5.2.1. Gestion du stockage des déchets : C.E.T (Centres d'Enfouissement Technique)

Pour répondre aux problèmes d'accumulation des déchets et son risque sur l'environnement, des décharges contrôlées (des centres d'enfouissement) ont été envisagées. Selon l'imperméabilité du site et la rétention des lixiviats par des couches d'argile et des bâches plastiques, on distingue trois classes de décharges.

a- Classe I : Site imperméable

Ce site est réservé aux déchets industriels spéciaux ou toxiques tels que les résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères (REFIOM), les déchets de sidérurgies, les déchets de forages, oxydes métalliques, résidus de peinture, etc., ces déchets qualifiés de dangereux sont solidifiés avant d'être stockés dans des alvéoles étanches. Le CET

de classe I doit être implanté à une distance supérieure à 200m des zones d'habitation et il doit y avoir une barrière géologique d'au moins 5m dont le coefficient de perméabilité est inférieur à 10^{-9} m/s et deux géo-membrane sur le fond et les flancs de l'installation, les percolats sont drainés. Un écran imperméable (géo-membrane et barrière géologique) recouvre le site à la fin de l'exploitation [13, 14].

b- Classe II : Site semi-perméable

Ce site est destiné à recevoir les déchets ménagers et assimilés ; son exploitation concerne notamment le captage du biogaz, le drainage des eaux d'infiltration, la récupération et le traitement des lixiviats.

Une barrière d'étanchéité assure également la protection du sous-sol. Les CET de classe II sont subdivisés en casiers, la perméabilité du substrat géologique (sous-sol) doit être comprise entre 10^{-9} et 10^{-6} m/s sur au moins 3m d'épaisseur [14].

c- Classe III : Site perméable

Ce sont des installations de stockage recevant essentiellement des déchets inertes tels que les déchets issus de bricolages domestiques, les déblais et gravât, les déchets de chantiers et carrières, etc. Cette installation est implantée sur des sites perméables avec un coefficient de perméabilité supérieur à 10^{-6} m/s [14].

1.5.2.2. Défaut de gestion du stockage des déchets : Décharge sauvage

C'est la solution d'élimination des déchets la plus adoptée dans les pays en voie de développement d'où les rejets sont effectués généralement par les particuliers, sans aucune autorisation de la part des autorités locales (APC). Ces décharges sont généralement produites par de petites accumulations de déchets, la plupart du temps non pérennes, composées d'ordures ménagères banales laissées clandestinement, des appareils électroménagers, de gravats et de déchets végétales résultant de l'entretien d'espaces verts publics ou privés [3].

En Algérie, l'élimination des déchets ménagers et assimilés par la voie de la mise en décharges sauvages est le mode le plus utilisé avec un taux de 87%. Malgré l'existence d'une politique environnementale et d'une réglementation en matière d'élimination des déchets, leur nombre ne cesse d'augmenter (figure 1.5). Selon une enquête menée par les services du MATE (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (Algérie)), plus de 3130 décharges sauvages ont été recensées sur les 48 wilayas avec une superficie de l'ordre de 4552,5ha [3].

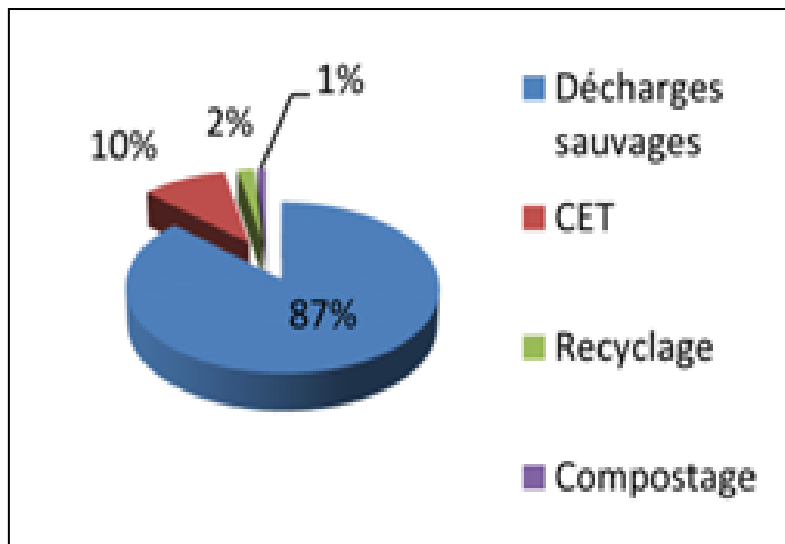


Figure 1.5 : Modes de gestion des déchets en Algérie [3].

1.6. IMPACT DES DECHARGES SAUVAGES

1.6.1. Sur l'environnement

1.6.1.1. Les émissions

Le stockage des déchets, revient à concentrer dans un volume réduit un ensemble varié de matériaux évolutifs. Dès la phase de dépôt, les déchets sont soumis à des processus de dégradation liés à des réactions bio-physico-chimiques complexes. Une partie des produits de la dégradation se retrouve en phase gazeuse (le biogaz) l'autre partie est transportée par les eaux de pluie qui s'infiltrent dans les déchets (le lixiviat).

a- Lixiviat

Lors de l'enfouissement des déchets et sous l'action conjuguée de l'eau de pluie et de la fermentation naturelle, les déchets produisent une fraction liquide appelée « lixiviat », « percolât » ou « jus de décharge ». La composition des déchets enfouis, leur degré de décomposition, leur taux d'humidité et l'âge de la décharge sont les principaux paramètres influençant la qualité physico-chimique du lixiviat [15, 16]. Qualitativement, les lixiviats se composent en général de deux fractions minérale et organique.

La production massive de celui-ci engendre des risques de pollution lorsqu'il n'est pas collecté et traité. Le lixiviat peut s'écouler et s'infiltrer dans le sol et contaminer la nappe souterraine. La migration de lixiviat à travers le sol dépend de la perméabilité du sol et de la zone non saturée de l'aquifère, plus la perméabilité est élevée plus le volume et la vitesse d'infiltration sont importants [17].

Le rejet des lixiviats bruts dans les cours d'eau a pour conséquence la modification de leur composition physico-chimique [18]. Il peut même avoir des effets toxiques sur la faune et la flore à cause de leur charge organique élevée et à la toxicité de certains de leurs composants. Les principaux problèmes de qualité de l'eau consécutifs à l'introduction des polluants des eaux de lixiviation sont : l'eutrophisation dont les principaux symptômes résident dans la prolifération d'algues et de macrophytes [18-20], l'anoxie des eaux, le goût, l'odeur et la coloration indésirables, etc. Son effet néfaste sur la faune et la flore aquatiques se manifeste par la diminution de la productivité biologique du milieu, l'asphyxie des poissons, etc.

Il faut noter que dans le cas où le flux de rejet des lixiviats est faible, par rapport aux capacités d'absorption du milieu, on peut assister à une autoépuration qui peut s'effectuer au fil de l'eau [19].

b- Biogaz

Gaz résultant du processus de dégradation biologique des matières organiques en l'absence d'oxygène. Il contient une forte proportion de méthane (généralement 50 à 70 %) et de dioxyde de carbone (CO₂), avec des quantités variables de vapeur d'eau et de sulfure d'hydrogène H₂S. Il possède un fort potentiel calorifique et énergétique provenant uniquement du méthane [4, 6].

1.6.1.2. Les nuisances

Le rejet des déchets solides dans les dépotoirs sauvages et les décharges communales n'a cessé de constituer une menace aux ressources et richesses naturelles des zones où ils sont implantés. Ils ont souvent des incidences négatives sur l'esthétique urbaine et périurbaine, et créant une source de nuisances et d'inconforts pour la vie des citoyens. Ainsi ces dépotoirs, en plus de leurs impacts négatifs indiqués ci-dessus, constituent un site favorable à la prolifération des insectes, rongeurs, reptiles, odeurs nauséabondes. Le tableau 1.4, reprend les différentes nuisances éventuelles qui sont créés par une décharges sauvages [14] :

Tableau 1.4 : nuisances créés par une décharge [15].

Nature des nuisances	Origine	Impact
Envois	Papier et plastique, feuilles, textiles.	Pollution du milieu naturel, atteintes au paysage
Odeurs	Déchets, fermentation, biogaz	Désagréments pour le personnel et les riverains
Poussières	Circulation des véhicules et engins	Désagréments pour le personnel et les riverains
Animaux	Attrait nutritif des déchets	Transport de maladies, gêne pour l'aviation, atteinte à la chaîne alimentaire
Incendies et exploitation	Imprudences, déchets incandescents, accumulation de biogaz	Danger pour le personnel, nuisance olfactives
Bruit	Circulation d'engins	Désagréments pour le personnel et les riverains
Défrichage et déboisement	Implantation d'une installation de stockage	Appauvrissement paysager, gêne visuel
Pollution des sols et des eaux	Infiltration du lixiviat	Dégradation du milieu naturel
Effet de serre	Biogaz non capté	Modification du climat, pathologie des plantes
Risques sanitaires	Toxicité des déchets, organismes pathogènes	Maladies

1.6.2. Sur la santé humaine

- Atteintes à la qualité de vie et à la santé humaine par l'accroissement de plusieurs formes de cancer (comme : vessie, poumon, estomac, sang) et atteintes au foie, aux reins et au système nerveux surtout chez les personnes vivantes près des décharges;
- Dans bien des cas, les enfants qui jouent au milieu des ordures sont porteurs de virus qui peuvent être les vecteurs directs de maladies diverses.
- Augmentation des risques de malformation de naissance, malformation du cerveau, de la moelle épinière;
- Les dépotoirs peuvent aussi dégrader la qualité de vie d'une collectivité. Ils produisent souvent une odeur forte et désagréable et enlaidissent le paysage;
- Accidents et blessures causés par des objets tranchants ;
- Les ordures non recouvertes attirent également les animaux, les insectes, la vermine, les oiseaux, les moustiques et d'autres animaux. Ces animaux peuvent devenir porteurs de maladies et des épidémies pour la collectivité comme les maladies transmises par les chiens telles que la rage, le typhus, le kyste hydatique, la typhoïde, la peste, le choléra, des dermatoses, etc. [21].

1.7. CONTAMINATION DES SITES DE DECHARGES

La pollution par les matières organiques et/ou minérales et la présence de micro-organismes sont la source majeure de la contamination des sols et des eaux, y compris

souterraines [15]. La présence des métaux lourds et la migration dans les sols et les eaux, met en jeu un grand nombre de phénomènes tels que : solubilisation à pH acide, complexation par la matière organique de type humique, précipitation à pH basique, rétention des matières en suspension (MES) sur des particules des sols, adsorption des ions ou des molécules à la surface des grains de matrice poreuse, phénomène d'échange d'ions, etc. [8, 9]. Par conséquent la réactivité de ces métaux est essentiellement en relation avec les différents compartiments minéral, organique et biologique des milieux récepteurs.

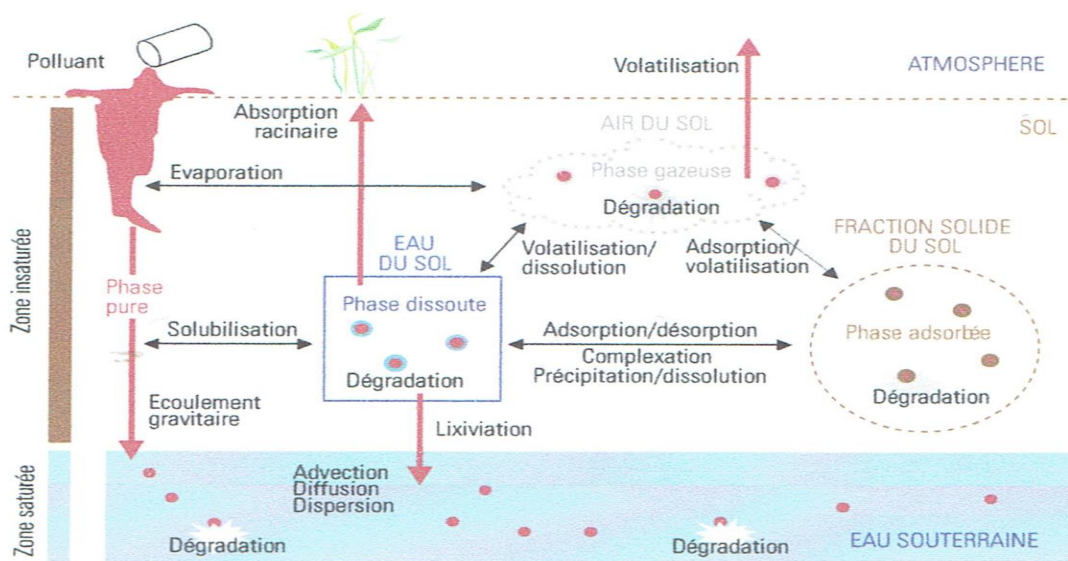


Figure 1.6: Devenir des polluants dans les sols [19].

1.8. CONTROLE DE LA POLLUTION DES SOLS

La prévention de la pollution des sols nécessite une planification raisonnée de l'utilisation des terres et de nombreuses infrastructures environnementales. Par exemple, il ne devrait pas être permis aux industries à l'origine de la libération accidentelle de polluants et de composés chimiques toxiques d'être localisées à proximité des stations de captage d'eau.

Une fois les mesures préventives établies, des contrôles doivent être rigoureusement mis en place pour s'assurer que les équipements de contrôles de la pollution sont correctement entretenus et utilisés, et que les effluents libérés respectent les normes d'émission. La qualité de l'environnement doit être contrôlée régulièrement pour s'assurer que les mesures de contrôle de la pollution soient adéquates. Mais, le plus important pour prévenir la pollution est l'éducation des populations locales. Par exemple, les campagnes anti-détritus peuvent sensibiliser les gens à ne pas faire de décharges sauvages [22].

1.9. POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

Les métaux lourds peuvent être définis comme étant tous métal ayant une densité supérieure à 5. Ils existent naturellement même en quantités très faibles dans les sols, l'eau et l'air. En effet, certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels, génèrent de grandes quantités des ETM et les rediffusent dans l'environnement, ce qui provoque par la suite des pollutions localisées et aussi des maladies chroniques.

1.9.1. Pollution par le plomb

Le plomb est une ressource non renouvelable. Il est naturellement présent en moyenne à 0,002% dans la croûte terrestre. Il ne se rencontre que rarement à l'état natif. On l'extrait actuellement de minerai associé au zinc (la blende), à l'argent et au cuivre. La principale source minérale est la galène (PbS) qui en contient 86,6% en poids [23].

D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄). La plupart des minerais contiennent moins de 10% de plomb. Les minerais qui contiennent moins de 3% de plomb ne peuvent pas être exploités économiquement. Le minerai extrait du sol est concentré par gravimétrie et flottation puis dirigé vers une usine métallurgique [23].

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales. Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S²⁻), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO₄³⁻). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble et est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Par contre, il réagit avec des acides faibles (organiques) comme l'acide propionique, butyrique, oxalique, citrique et également avec l'acide acétique et formique. De même il peut être dissout par des solutions aqueuses contenant des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau du calcaire peut empêcher sa solubilisation [24].

Ce métal a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé depuis 500 av-JC dans les objets en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides [25]. Depuis le 20^{ème} siècle le plomb est utilisé dans la production des essences pour augmenter l'indice d'octane [25], pour la protection contre les radiations [26] et les recouvrements de toit [27]. Il est utilisé aussi comme agent stabilisant dans les conduites de plastique en polychlorure de vinyle (PVC) [26].

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies : par inhalation, par ingestion et par voie cutanée. Il se diffuse rapidement via la circulation sanguine dans les différents organes comme le cerveau, les tissus fortement calcifiés (dents et os) [28].

Chez l'homme, l'intoxication par le Pb induit le saturnisme. Cette maladie peut entraîner une néphropathie chronique ; l'atteinte rénale étant en général associée à d'autres manifestations : digestives, neurologiques, hématologiques [29].

1.9.2. Comportement du plomb dans l'environnement

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures...). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments. Les métaux lourds sont présents donc dans tous les compartiments de l'environnement [30].

1.9.2.1 Comportement dans l'eau

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure) ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [31]. Néanmoins, d'importantes quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique. Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [32].

L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons [30].

- La présence de canalisations en plomb. C'est le paramètre principal. Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine

- D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1 % de plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60% de plomb, et même le PVC est stabilisé avec des sels de plomb.

Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau de robinet est élevée.

1.9.2.2. Atmosphère

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations [33]. Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des sulfates [34].

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de cette utilisation, un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [35].

1.9.2.3. Sol

Les interactions entre le métal et le sol dépendent des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, nature et proportions des argiles, matières organiques et oxydes, etc.), de son fonctionnement actuel, de la dynamique propre de l'élément et de la spéciation initiale du polluant. Les interactions entre les différents constituants des sols (argiles, matières organiques et oxydes) modifient aussi la capacité individuelle de chacun des constituants à adsorber ou complexer les métaux [25].

Le plomb est réputé comme très peu mobile car fortement fixé par les matières organiques et/ou par les oxy-hydroxydes de fer. Qu'il soit apporté par voie atmosphérique ou comme impureté indésirable dans divers épandages, le plomb exogène a donc tendance à s'accumuler progressivement dans les horizons de surface des sols [36].

Le taux d'absorption est fonction des propriétés du sol. Ainsi, le plomb présente une grande affinité pour les substances humiques. Le pH, en particulier, joue un rôle important dans la disponibilité de plomb à partir de dérivés puisqu'une variation de pH modifie les liaisons du plomb aux différents éléments présents dans le sol. Plus le pH est faible, plus le degré de désorption dans la solution du sol est fort [36].

1.9.3. REGLEMENTATIONS ET RECOMMANDATIONS

L'OMS a normalisé la teneur du plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine depuis 1972 par une concentration maximale admissible de 0,05 mg/L. Cette valeur a été reprise par une directive européenne de 1980 [37]. En 1993, la valeur 10 µg/L a été recommandée par l'OMS comme une valeur guide pour le plomb dans les eaux d'alimentation. Cette valeur a été maintenue jusqu'à 2013 [38].

En Algérie, depuis la fin de l'année 1980, la teneur maximale admise du plomb dans l'eau destinée à la consommation humaine est de 50 microgrammes par litre.

Les concentrations maximales admissibles pour le plomb selon les différentes réglementations sont regroupées dans le tableau 1.5 [15].

Tableau 1.5 : Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes réglementations.

	Rejet des ICPE		Eau potable	Eau minérale
	Nouvelles installations	Anciennes installations		
Plomb (µg/L)	50	100	10-23	10

1.10. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Avec le développement industriel et l'énorme quantité de déchets métalliques rejetés dans la nature, notamment sous forme de batteries, piles, canalisations, peintures, etc. La récupération de ces derniers est devenue un impératif économique et environnemental.

Ci-après sont résumés certains résultats obtenus dans le cadre des travaux de recherches sur la dissolution du plomb et ses oxydes lors de sa récupération à partir des batteries, sa dissolution dans les canalisations d'eau, mais aussi dans les sols des forêts contenant l'humus provenant de la décomposition des végétaux.

1.10.1. Récupération du plomb à partir des batteries

1.10.1.1. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂ [39]

(Lixiviation des déchets de la pâte de batterie. Partie 1: synthèse de citrate de plomb à partir de PbO et PbO₂)

Cette étude qui traite la récupération du plomb à partir des déchets de batteries a été menée sur des échantillons de PbO et PbO₂. La récupération a été réalisée par voie hydro-métallurgique au moyen d'une lixiviation acide. L'agent lixiviant utilisé lors de ce procédé est l'acide citrique.

La dissolution de PbO₂ est réalisée en deux étapes: la première attaque est effectuée au moyen de l'eau oxygéné dont le but est de réduire le PbO₂ en PbO et la seconde étape est la mise en œuvre avec l'acide citrique. Par contre, la récupération du plomb à partir du PbO est effectuée dans une seule étape.

Les résultats montrent que les conditions optimales de la récupération du plomb à partir de PbO sont : une température égale à 20°C, 1M de l'acide citrique, un rapport S/L=1/3 kg/L et un temps de contact de l'ordre de 15 min. Et pour le PbO₂ on a: une température égale à 20°C, 4M de l'acide citrique et 2M de l'eau oxygénée, un rapport S/L égale à 1/5 kg/L et un temps de contact égale à 60 min.

A la fin de la réaction le plomb est récupéré sous forme de citrate de plomb avec un taux de 99,8% et 99% pour le PbO et le PbO₂ respectivement.

1.10.1.2. Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurization of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution [40]

(Lixiviation des déchets de la pâte de batterie. Partie 2: Lixiviation et désulfurisation de PbSO₄ en utilisant l'acide citrique et le citrate de sodium)

Une étude complémentaire à celle qui précède [39] a été réalisée sur une batterie qui contient 50% de PbSO₄. En effet, cette étude consiste à désulfurer le plomb existant dans les batteries épuisées et le réutiliser comme précurseur pour fabriquer des nouvelles pâtes de batteries. A cet effet, le PbSO₄ a été mis en contact avec différents milieux.

Lors du contact avec une solution contenant le citrate de sodium seul (C₆H₅Na₃O₇.2H₂O) la désulfuration n'aura pas lieu. Par contre en présence du mélange citrate de sodium et l'acide citrique, une récupération du Pb sous forme d'un sel peu soluble dans

l'eau (citrate de plomb) a été réalisée. Le produit citrate de plomb a été séparé du sulfate de sodium par une simple filtration puis caractérisé en utilisant MEB et DRX.

La température, le temps de contact, le rapport S/L et la concentration des divers réactifs étaient les variables testées au cours de cette recherche. Les expériences ont montré que le taux de récupération du plomb était de 99%. Ceci est atteint après 30 min de réaction à une température de 20°C avec une concentration de l'acide citrique de 1M et le citrate 2M et avec un rapport S/L=1/20 kg/L, sous une vitesse d'agitation de l'ordre de 250 tr/min.

1.10.1.3. Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid [41]

(Lixiviation de la pâte des batteries au plomb usées par le citrate de sodium et l'acide acétique)

Cette étude entre dans le cadre de la recherche d'un nouveau procédé pour le traitement des pâtes des batteries acides. En effet, ce procédé permet de récupérer le plomb précurseur rapidement et avec une faible consommation d'agent de lixiviation.

Le principe de cette méthode consiste à mettre en contact les trois principaux composants de la pâte des batteries (PbO, PbO₂ et PbSO₄), provenant de l'industrie métallurgique de Hubei Jinyang-China, individuellement avec l'acide acétique et le citrate de sodium aqueux. Une fois l'attaque est achevée, on obtient le citrate de plomb sous forme des cristaux insoluble dans l'eau. Par la suite, leur récupération se fait par une simple filtration. A la fin du procédé, le plomb est récupéré sous forme de cristaux avec un taux de 97,53 % pour PbO et 97,43% pour PbO₂ et PbSO₄. Les conditions optimales de la récupération du plomb à partir des trois pâtes de batteries PbO, PbO₂ et PbSO₄ sont respectivement :

- Une solution de lixiviant contenant 0,67M de citrate de sodium et 2,2M d'acide acétique, un temps d'attaque de 10 minutes, une température de 25 °C avec un rapport S/L= 1/7 kg/L.
- Une solution lixiviante contenant 0,67M de citrate de sodium, 2,4 M d'acide acétique et 1,5 M de H₂O₂, un temps d'attaque de 15 minutes, une température de 25 °C avec un rapport S/L= 1/7 kg/L.
- Une solution lixiviante contenant 2M de citrate de sodium et 3M d'acide acétique, un temps d'attaque de 60 minutes, une température de 25 °C avec un rapport S/L= 1/5 kg/L.

1.10.2. Dissolution du plomb et ses oxydes

1.10.2.1. The dissolution behavior of lead plates in aqueous nitrate solutions [42]

(Le comportement de dissolution des plaques de plomb dans les solutions aqueuses de nitrate)

Ce travail consiste à dissoudre le plomb métallique sous forme des plaques, de diamètre et épaisseur bien déterminés (5mm, 5mm), en présence de nitrate d'ammonium et nitrate de sodium.

Avant d'immerger le plomb dans les solutions nitrate, les échantillons sont nettoyés par l'acide acétique dilué, puis rincés par l'acétone et l'eau bidistillée ainsi que l'eau distillée.

L'échantillon subit ensuite une attaque par une solution de nitrate de concentration connue. Elle est réalisée dans un disque rotatif équipé d'un régulateur d'agitation et de température.

Après filtration de la solution à l'aide d'une membrane de 0,2 μ m, le filtrat est titré en utilisant le Triplexe III, et l'orangé de xylénol comme indicateur coloré. A la fin de l'opération le Pb restant est pesé après rinçage et séchage.

Les résultats montrent que la dissolution du plomb est plus rapide en présence de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) que le nitrate de sodium (NaNO_3), dans les mêmes conditions du travail il a été trouvé que : une concentration égale à 0,1M, une température de 80°C et une vitesse d'agitation de l'ordre de 800 tr/min, provoque une perte de masse moins de 0,005g après 2hr pour NaNO_3 et 0,3g après le même temps de contact avec le NH_4NO_3 .

Ensuite, il a été trouvé que l'agitation n'influe pas sur la dissolution par contre la température favorise l'attaque.

Le calcul de l'énergie d'activation a permis de conclure que la dissolution du plomb en présence de NH_4NO_3 est un phénomène contrôlé par la réaction chimique.

La spectroscopie des rayons X permet de comprendre plus le phénomène, et de donner une explication logique de la rapidité de la dissolution du Pb en présence de NH_4NO_3 comparé à NaNO_3 . D'après les spectres, il a été conclu que le plomb est dissout difficilement en présence de NaNO_3 à cause de la formation d'une couche protectrice plus épaisse qu'avec le NH_4NO_3 .

1.10.3. Sols contaminés par le plomb

1.10.3.1. Evaluating the applicability of regulatory leaching for assessing the hazards of Pb-contaminated soils [43]

(Évaluation de l'applicabilité de la lixiviation réglementaire pour l'évaluation des dangers des sols contaminés par Pb)

Pour évaluer les dangers des sols contaminés par le plomb une étude des sols stabilisés et non-stabilisé provenant de Sydney a été réalisée. En effet, deux techniques mises en œuvre pour stabiliser le sol sont utilisées, une par ciment et l'autre par phosphate. Les agents lixivants utilisés étaient municipaux et synthétiques.

Le lixiviat synthétique acétate à pH = 4,9 a été utilisé pour les sols non stabilisés et stabilisés par phosphate, tandis que, pour les sols stabilisés par ciment l'acide acétique (à 0,1M et pH = 2,9) et tétraborate de sodium à pH = 9,2 ont été utilisés.

Les résultats ont montré que la spéciation du plomb dans le sol est fortement influencée la lixiviation des métaux. Les lixiviats synthétiques ont été incapables de fournir une estimation fiable de la concentration du plomb dans les décharges municipales à cause de l'absence des ligands organiques capable de former des complexes stables avec le plomb. Une comparaison des méthodes de stabilisation a montré que la technique de tampon phosphaté est plus appropriée pour la stabilisation du sol par rapport à celle du ciment.

1.10.3.2. Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids – simulators of rhizospheric soil solutions [44]

(Lixiviation du Cd, Pb et Zn à partir de cendres volantes en utilisant des acides organiques simples - simulateurs de solutions de sol rhizosphérique)

Les cendres volantes émises par les cheminées des fonderies des métaux sont responsables de la pollution des sols. En effet, pour étudier leurs dissolution et mobilités dans le sol, une attaque par des acides similaires à ceux trouvés dans la rhizosphère tels que : l'acide citrique, acétique et oxalique a été réalisée. Cette attaque est effectuée en quatre milieux : trois solutions acides à 500 μ M et une solution d'eau distillée (maintenue comme solution de contrôle) sous une température ambiante et un rapport S/L=10kg/L pendant 168hr. Cette étude a fait appel à des analyses HPLC et AAS. Les expériences ont montré que les acides organiques ont augmenté la dissolution des cendres volantes par un facteur de 1,3. Le Cd et Pb ont formé des complexes (chloro et sulfate) mobiles, alors que le Zn présent partiellement dans le citrate forme un complexe (Zn-citrate) moins mobile et facilement

adsorbable sur les surfaces chargées positivement des oxydes ferriques hydraté (OFH) et la matière organique se trouvant dans le sol.

1.10.4. Dissolution du plomb dans les décharges

1.10.4.1. Comparison between Acetic Acid and Landfill Leachates for the Leaching of Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) from Cementitious Wastes [45]

(Comparaison entre l'acide acétique et le lixiviat de décharge pour la lixiviation de Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) provenant de déchets de ciment)

L'étude de Cheryl. E et al, consiste à étudier et comparer la lixiviation des déchets de ciments qui contiennent le Pb, Cd, As et Cr en utilisant l'acide acétique et les lixiviats issus des déchets solides municipaux et des lixiviats issus d'une décharge non-biodégradable.

Les manipulations ont été menées dans des bouteilles en introduisant 80g de déchets de ciment broyé (<2,4mm) avec 1600g de fluide de lixiviation.

Les bouteilles sont agitées à une vitesse de l'ordre de 30tr/min pendant 7 jours avec des prélèvements de 10 ml prisent à des intervalles de temps différents à l'aide d'une seringue. Tous les échantillons ont été filtré en utilisant une membrane de 0,8 micron.

Les échantillons filtrés sont conservés en ajoutant 2% de l'acide nitrique dans le cas où l'acide acétique est l'agent. Par contre, les échantillons à base de lixiviats de décharge ont été stockés à 4°C avant l'analyse.

A la fin du procédé il a été trouvé que la présence des composés organiques et inorganiques en excès dans le lixiviat de décharge municipale influence la dissolution de ses ions métalliques par rapport à l'acide acétique et le lixiviat des décharges non biodégradables. Il a été également constaté que les composés organiques présents dans le lixiviat de décharges municipale forment des complexes avec le Pb et Cd par contre ce jus réduit le Cr(VI) en Cr(III). Dans le cas où le lixiviat contient du carbonate, il a été observé que ce dernier, influence sur la dissolution de As dont il affecte la stabilité de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$.

L'effet de L/S a été aussi réalisé dans le but d'étudier l'influence du volume d'acide la dissolution des ions métalliques. Le pH est aussi suivi en même temps que le rapport L/S. Il a été trouvé que, dans le cas de décharge non biodégradable et l'acide acétique, l'augmentation du rapport L/S augmente le volume de l'acide et provoque une diminution du pH, qui provoque une diminution de la dissolution. Ce résultat est observé surtout dans le cas du Pb à cause de son caractère amorphe. En revanche, dans le cas de décharge municipale, l'augmentation du rapport L/S augmente la formation des complexes.

1.10.4.2. The leaching of lead from lead-based paint in landfill environments [46]

(La lixiviation du plomb à partir de peinture à base de plomb dans les sites de décharges)

L'étude de L. Wadanambi et *al.* traite la dissolution du plomb à partir des débris de peinture menée sur des échantillons de LBP provenant de deux sources différentes. Cette dissolution a été réalisée en utilisant des protocoles de laboratoire normalisé (TCLP et PSLP) ainsi qu'un lixiviat réel issus de trois sites de décharges municipales (DM) et trois sites d'enfouissement des débris de construction et de démolition (C&D). Pour cela, ils ont comparé les différentes attaques dont l'objectif est de connaître le mécanisme de la libération du plomb à partir des débris de peinture.

Les résultats obtenus ont montré que, la concentration du plomb était plusieurs fois supérieure en appliquant TCLP par rapport à PSLP et les lixiviats réels issus de DM et C&D. Lors de l'attaque par des lixiviats issus des sites de construction contenant du Béton, une faible concentration du plomb a été mesurée.

1.10.5. Pollution des eaux souterraines par la spéciation du plomb à partir du lixiviat des décharges

1.11.5.1. Speciation of heavy metal in landfill leachate polluted groundwater [47]

(Spéciation du métal lourd dans le lixiviat de décharge pollué des eaux souterraine)

Dans la période 1962-1981, différents types de déchets générés par l'industrie et les ménages étaient mélangés entre eux dans des décharge non dotées par un système de drainage. En effet, la percolation du lixiviat chargé par les métaux lourds va contaminer les eaux souterraines, qui est le cas de la décharge de Vejen-Danemark.

Pour évaluer le potentiel de pollution et les risques écologiques de ces métaux, deux échantillons d'eau souterraine sont pris à différents niveaux et subi une analyse. Pour cela, une spéciation par échange d'ion a été réalisée. Cette méthode consiste à retenir, dans une colonne garnie d'un échangeur d'ion, une espèce anionique (principalement matières organiques). Le temps de rétention de la solution était environ 1 min dans la colonne. La teneur de métaux lourds et de carbone organique total (COT) dans les échantillons a été déterminée avant et après passage à la colonne. De ce fait, il a été possible de quantifier la quantité des métaux lourds et les matières organiques retenues par la colonne pour estimer la fraction des métaux lourds liées aux matières organiques. Les résultats montrent que les

métaux lourds existant dans les eaux souterraines sont fortement associés à la petite taille des matières colloïdales et les molécules organiques.

La mobilité des métaux lourds peut être due aux complexations soit avec des matières organiques ou des matières colloïdales.

1.10.5.2. Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter [48]

(Spéciation des métaux dans les lixiviats de décharges mettant l'accent sur l'influence de la matière organique)

Dans le même axe, une étude de la caractérisation de la teneur des métaux lourds dans les lixiviats a été réalisée. Les huit (08) échantillons provenant des décharges différentes de France, dont sept (07) contenant des déchets solides municipaux et une (01) des déchets dangereux, ont été filtrés puis identifiés. Les tests ont montré que la plupart des métaux sont concentrés dans la fraction <30 kDa (kiloDalton), tandis que le Pb, Cu et Cd montrent une association avec des particules grosses. Les calculs de spéciation initiale, qui élimine la complexation métal-matière organique, ont montré que, les échantillons sont super saturés par le Pb, Cd, Cu, Ni et Zn. Alors que les calculs de spéciation représentant la complexation des métaux avec la matière organique (qui est considérée comme des acides humiques) montrent que le mécanisme est insuffisant pour mieux expliquer la mobilisation des métaux.

1.10.6. Extraction du plomb

1.10.6.1. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances [49]

(Extraction du plomb, du cadmium et du zinc à partir de vaisselle en céramique décorées par des substances alimentaires acides et basiques)

Les vaisselles décorées avec des dessins colorés peuvent libérer des métaux toxiques lors du contact avec des substances alimentaires, ce qui constitue un risque pour la santé. Dans le cadre de cette problématique, une extraction des métaux (Pb, Zn et Cd) a été menée sur des échantillons de vaisselle provenant de l'époque (1920-1970) aux Etats-Unis. En effet, l'extraction du plomb a été réalisée par la mise en solution des plats au moyen des acides et des bases. La concentration relative aux Pb, Zn et Cd libérée dépend de l'agent de la lixiviation utilisée. Un test de plomb positif a été mesuré où une concentration égale à 610 µg/L a été obtenue par l'acide acétique 4% pendant 24hr de contact.

Des concentrations élevées de Pb, Cd et Zn sont également libérées lors du contact avec 1% des acides citrique et lactique. Des quantités importantes de ces métaux ont été extraites par l'acétate de sodium, le tripolyphosphate de sodium ainsi que par des substances alimentaires y compris de jus de choucroute, jus de cornichon, jus d'orange et le lait à faible teneur en lactose. L'extraction successive a été réalisée dont l'objectif est d'éliminer toutes les quantités des métaux toxiques existant dans les vaisselles. Il a été trouvé qu'après 24 extraction de nombreux plats libèrent encore du plomb à des concentrations dépassant les limites de la FDA (Food and Drug American Administration).

1.10.7. Lixiviation du plomb

1.10.7.1. Leaching of lead by ammonium salts and EDTA from *Salvinia minima* biomass produced during aquatic phytoremediation [50]

*(Lixiviation du plomb par les sels d'ammonium et l'EDTA à partir de la biomasse de *Salvinia Minima* produite lors de la phytoremédiation aquatique)*

La lixiviation du plomb à partir de la biomasse *Salvinia minima* provenant du Mexique a été étudiée, en utilisant plusieurs sels d'ammonium aqueux et une solution d'EDTA. En effet, la recherche a été réalisée en deux phases : (i) une étude de la lixiviation pour déterminer l'agent le plus efficace à extraire le plomb et (ii) une analyse thermodynamique pour identifier les réactions probables ainsi que les espèces stables de Pb(II) formées. Le pH ainsi que la concentration du plomb étaient deux variables testées. Les expériences ont montré que l'efficacité des agents de lixiviation à extraire le plomb suit l'ordre suivant : EDTA > oxalate d'ammonium > eau > nitrate d'ammonium > acétate d'ammonium, avec un taux de 99%, 70%, 7,2% 6,9% et 1,3% respectivement. En général, l'EDTA et l'oxalate d'ammonium étaient efficaces à extraire le plomb à partir de la biomasse. Ceci peut être utilisé pour détoxifier la biomasse et la transformer en engrais.

L'étude thermodynamique a montré que l'espèce dominante produites lors de l'attaque par l'EDTA et l'oxalate d'ammonium sont respectivement $PbEDTA_2$ (espèce soluble) et $Pb(COO)_2S$ (espèce insoluble).

1.10.7.2. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants [51]

(Lixiviation des métaux lourds avec de l'acide chlorhydrique à partir des cendres volantes générées dans les usines d'incinération des déchets municipaux)

Une autre étude de lixiviation du plomb a été réalisée à partir de cendres volantes issues de l'incinération des déchets municipaux au Japon. Ces cendres sont composées de 4,57% de Na, 1,21% de K, 28,88% et Ca, 5,8% de Zn, 2,21% de Pb, 0,15% de Fe, 0,20% de Al ainsi que des éléments non métalliques tels que : O, Cl, S, P.

La lixiviation du plomb à partir des cendres a été réalisée par voie hydro-métallurgique au moyen d'une lixiviation acide. L'agent lixiviant utilisé lors de ce procédé est l'acide chlorhydrique (HCl). Les résultats ont montré, qu'un taux de 86% du Pb extrait est atteint en utilisant un rapport L/S = 50/1L/kg, un pH = 1, après 15min de réaction et sous une température ambiante. Le principal composé solide obtenu après lixiviation est Ca_2PbO_4 .

1.10.7.3. Anglesite (PbSO_4) leaching in citrate solution [52]

(Lixiviation de Anglesite (PbSO_4) en solution citrate)

La lixiviation d'anglesite (PbSO_4) par des solutions citrates à une grande importance industrielle surtout pour le recyclage et le traitement des résidus des batteries. En effet, la thermodynamique et la cinétique de la lixiviation de PbSO_4 a été étudiée à température ambiante, à différentes valeurs de pH (3-10) et des densités de pâte allons de 10 jusqu'à 50 g/L. Les résultats ont montré que le pH de la solution joue un rôle important sur la dissolution du PbSO_4 d'où une dissolution maximale a été atteinte à des valeurs comprises entre 6 et 9. En dehors de cette zone de pH, une diminution d'extraction a été observée. Cette diminution est probablement due à la formation de phases solides telles que l'hydroxyde de plomb et de sulfate à l'interface particules/solution. L'augmentation de la densité de la pâte diminue l'extraction du plomb. Cette diminution peut être expliquée par la force motrice qui a été réduite lors de l'augmentation de la densité de la pâte. Un modèle simplifié de rétrécissement de particules avec contrôle de la solubilité a été utilisé pour décrire le mécanisme de la lixiviation.

Références bibliographiques

- [1] M. P. Aina, "Expertises des centres d'enfouissement des déchets urbains dans les PED: contributions à l'élaboration d'un guide méthodologique et à sa validation expérimentale sur sites," thèse de Doctorat, Limoges, 2006.
- [2] F. Mezouari-Sandjakdine, "Conception et exploitation des centres de stockage des déchets en Algérie et limitation des impacts environnementaux," thèse de Doctorat, Limoges, 2011.
- [3] B. Djemaci, M. Ahmed, and C. Zaïd, "La gestion intégrée des déchets solides en Algérie: Contraintes et limites de sa mise en oeuvre," CIRIEC-Université de Liège, 2011.
- [4] M. Murat, Valorisation des déchets et des sous-produits industriels: les objectifs scientifiques de demain. Ed. Masson, 1981.
- [5] S. Le Maitre, "Gestion des déchets ménagers: du consommateur à "l'acteur-citoyen" entre contrainte et persuasion," thèse de Doctorat, Aix Marseille 2, 2009.
- [6] J.M. Balet, Gestion des déchets: aide-mémoire. Dunod, 2005.
- [7] Loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, Journal officiel n°02-262, 2001.
- [8] O. Jolliet, M. Saadé, and P. Crettaz, Analyse du cycle de vie: Comprendre et réaliser un écobilan. PPUR Presses polytechniques, 2^{ème} Edition, 2010.
- [9] J. Chevalier, "Élaboration d'un protocole d'analyse de cycle de vie des procédés: application aux traitements des fumées d'incinération des déchets ménagers," thèse de Doctorat, Université de Lyon, 1999.
- [10] P. Osset and L. Grisel, L'analyse du cycle de vie d'un produit ou d'un service : Applications et mises en pratique. La Plaine-Saint-Denis: AFNOR, 2008.
- [11] H. Fenneteau, Cycle de vie des produits. Paris: Economica, 1998.
- [12] M. Naghel, "La gestion des déchets solides urbains Cas d'étude : ville de M'sila," Université de M'sila, thèse de Doctorat, 2003.
- [13] E. Grisey, "Impact de l'évolution des déchets d'une installation de stockage de déchets non dangereux sur l'environnement-Site d'étude: l'ISDND d'Etueffont (Territoire de Belfort-France)," Université de Franche-Comté, 2013.
- [14] F. Medafer and R. Khemissi, "Caractérisation et choix d'une filière de traitement des déchets ménagers et assimilés de la ville d'Oran (Région Ouest)," mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed Boudiaf », 2013.
- [15] S. Aboulam, "Recherche d'une méthode d'analyse du fonctionnement des usines de tri-compostage des déchets ménagers. Fiabilité des bilans matière," thèse de Doctorat, université de Toulouse, 2005.
- [16] P. Thonart, M. R. C. Lardinois, et S. Awono, "La problématique de la gestion des déchets ménagers," Sémin. Francoph. Sur Gest. Déchets Ménag. À Saaba-Ouagadougou Burkina Faso, 2002.
- [17] A. Benziane, "Contribution à l'étude de la gestion des déchets solides dans les deux communes Terny et ghroba de la willaya de tlemcen," thèse de Doctorat, 2013.
- [18] T. Lagier, G. Feuillade, and G. Matejka, "Devenir des métaux lourds (cuivre et nickel) dans les décharges d'ordures ménagères," *Déchets Sci. Tech. N*, 2001.
- [19] A. Soobadar, "Impacts agronomiques et environnementaux de l'épandage de vinasse et de cendre de charbon/bagasse sur les terres agricoles de l'Île Maurice," thèse de Doctorat, Université d'Avignon, 2009.
- [20] D. H. Trotter and J. A. Cooke, "Influence of landfill gas on the microdistribution of grass establishment through natural colonization," *Environ. Manage.*, vol. 35, no. 3, pp. 303–310, 2005.

- [21] C. Ngô and A. Régent, *Déchets, effluents et pollution. Impact sur l'environnement et la santé*, 3^{ème} édition. Dunod, 2012.
- [22] A. Chenane, "Analyse des coûts de la gestion des déchets ménagers en Algérie à travers la problématique des décharges publiques: Cas des communes de la wilaya de Tizi-Ouzou," *Rev. CAMPUS*, no. 10, pp. 29-42, 2008.
- [23] Bodek I, Rosenblatt D, Lyman W, and Reehl W, "Environmental inorganic chemistry: properties, processes, and estimation methods", edited by Itamar Bodek et al, New York: Pergamon Press. Walton and R. Conway., 1988.
- [24] G. Guida, M. Marabelli, and I. Reindell, "Restoration and storage of lead artifacts," *Restaurator*, vol. 4, no. 3-4, pp. 227-237, 1980.
- [25] Cecchi Marie, "Devenir du plomb dans le système sol-plante," Thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse, 2008.
- [26] V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup, and P. Baranger, "Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués," BRGM/RP-52881-FR, 2004.
- [27] A. Tukker, H. Buist, L. van Oers, and E. van der Voet, "Risks to health and environment of the use of lead in products in the EU," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 49, no. 2, pp. 89–109, 2006.
- [28] J. M. Links, B. S. Schwartz, D. Simon, K. Bandeen-Roche, and W. F. Stewart, "Characterization of toxicokinetics and toxicodynamics with linear systems theory: application to lead-associated cognitive decline.," *Environ. Health Perspect.*, vol. 109, no. 4, pp. 361–368, 2001.
- [29] P. Rober, J.-L. Benedetti, C. Gaétan, D. Pierre, K. Tom, and L. Patrick, "Définition nosologique d'une maladie à déclaration obligatoire ou d'une intoxication et d'une exposition significative : le plomb." Institut national de santé publique Québec, 1998.
- [30] J.B. Sirven, "Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)," thèse de Doctorat, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2006.
- [31] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. M. Llobet, and J. L. Domingo, "Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator," *Toxicol. Amp Environ. Chem.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 119–132, 1996.
- [32] B. Baghdad, M. Naimi, A. Bouabdli, P. Sonnet, A. Garcia-Sanchez, "Evaluation de la contamination et évolution de la qualité des eaux au voisinage d'une mine abandonnée d'extraction de plomb", 12^{ème} Conférence Inter Régionale Enviro. Water, Marrakech, 2009.
- [33] M. Berglund, "Plomb, Cadmium et Mercure dans l'élimination évolution et gestion du risque", édition TEC-DOC Paris, 1999.
- [34] L. Marcos, "Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modèles," Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 2001.
- [35] T. Iain, R. Radu, and B. Susan, "Lead : the facts", IC Consultants Ltd. London, UK, 2001.
- [36] J. Brunet, "Adaptation aux métaux lourds d'une Fabacée (légumineuse) : réponses phénologique et moléculaire au plomb du *Lathyrus sativus* L.," thèse de Doctorat, Université Paris-Est, 2008.
- [37] D. C. D. C. E. DIRECTIVE, "Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (80/778/CEE)," *J. Off. Communautés Eur. Numéro L*, vol. 229, p. 11, 1980.
- [38] D. C. D. C. E. DIRECTIVE, "Relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (98/83/CE DU CONSEIL)," *J. Off. Communautés Eur. Numéro L*, vol. 330, p. 32., 1998.
- [39] M. S. Sonmez and R. V. Kumar, "Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1–2, pp. 53–60, 2009.
- [40] M. S. Sonmez and R. V. Kumar, "Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1–2, pp. 82–86, 2009.

- [41] X. Zhu X.He, J. Yang, L. Gao, J. Liu, “Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 387–396, 2013.
- [42] M. Uchida and A. Okuwaki, “The dissolution behavior of lead plates in aqueous nitrate solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 1977–1986, 1999.
- [43] C. E. Halim, J.A. Scott, R. Amal, S.A. Short, D. Beydoun, “Evaluating the applicability of regulatory leaching tests for assessing the hazards of Pb-contaminated soils,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, no. 1, pp. 101–111, 2005.
- [44] V. Ettler, R. Vrtišková, M. Mihaljevič, O. Šebek, T. Grygar, and P. Drahota, “Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids—simulators of rhizospheric soil solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2, pp. 1264–1268, 2009.
- [45] C. E. Halim, J. A. Scott, H. Natawardaya, R. Amal, D. Beydoun, and G. Low, “Comparison between Acetic Acid and Landfill Leachates for the Leaching of Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) from Cementitious Wastes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 14, pp. 3977–3983, 2004.
- [46] L. Wadanambi, B. Dubey, and T. Townsend, “The leaching of lead from lead-based paint in landfill environments,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 1, pp. 194–200, 2008.
- [47] D. L. Jensen, A. Ledin, and T. H. Christensen, “Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater,” *Water Res.*, vol. 33, no. 11, pp. 2642–2650, 1999.
- [48] F. Claret, C. Tournassat, C. Crouzet, E. C. Gaucher, “Metal speciation in landfill leachates with a focus on the influence of organic matter,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 9, pp. 2036–2045, 2011.
- [49] R. W. Sheets, “Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances,” *Sci. Total Environ.*, vol. 197, no. 1–3, pp. 167–175, Apr. 1997.
- [50] R. A. Núñez-López, Y. Meas, S. C. Gama, R. O. Borges, and E. J. Olguín, “Leaching of lead by ammonium salts and EDTA from *Salvinia minima* biomass produced during aquatic phytoremediation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 154, no. 1, pp. 623–632, 2008.
- [51] K. Huang, K. Inoue, H. Harada, H. Kawakita, and O. Keisuke, “Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 21, no. 6, pp. 1422–1427, 2011.
- [52] Z. G. R and L. G.T, “Anglesite (PbSO₄) leaching in citrate solutions,” *Hydrometall.*, vol. 144–145, pp. 124–128, 2014.

Chapitre 2

Dissolution du plomb métallique en poudre par des acides organiques

2.1. INTRODUCTION

Le plomb fait partie des métaux les plus utilisés dans la vie quotidienne et dans l'industrie [1–4]. En effet, on le trouve dans les batteries, la production des essences au plomb, les canalisations, les peintures, les pigments, etc.

Dans notre pays, l'industrie ainsi que les ménages génèrent des déchets toxiques formés par les métaux lourds qui posent un sérieux problème une fois rejetés dans l'environnement. En Algérie, comme la plus part des pays en développement, la culture du tri sélectif n'existe pas encore. Par conséquent, le plomb et d'autres produits ou déchets présents dans les décharges sauvages peuvent être mélangés entre eux. Ce mélange peut donner lieu à différentes réactions chimiques pouvant altérer l'environnement. Parmi ces réactions, on trouve celles de la fermentation des déchets organiques qui produit des acides organiques à faible poids moléculaire tels que les acides acétique, citrique, malique, formique, etc. [5–14] qui sont susceptibles de dissoudre les métaux avec lesquels ils entrent en contact.

Cependant et à cause du manque de données dans la littérature, il est donc difficile d'avoir des données précises de l'influence de chaque acide sur les métaux. De ce fait, il est intéressant de reproduire au laboratoire la réaction de dissolution du plomb afin de pouvoir suivre la cinétique de dissolution du métal. Pour cela le plomb a été mis en contact avec les acides organiques tels que les acides formique, acétique, propionique, malonique, malique et citrique.

2.2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.2.1. Matériels et réactifs utilisés

2.2.1.1. Réactifs

➤ *Réactif à dissoudre*

Le plomb métallique en poudre (99,9 %, Sigma-Aldrich), de couleur grise bleuâtre, de masse molaire (M) égale à 207,19 g/mole, a été utilisé sans traitement. Sa composition chimique est donnée sur le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Composition chimique de Pb en poudre

Elément	Ag	Fe	Bi	Cd	Cu	Ni	Sn	Pb
%	0,20	0,09	0,30	0,03	0,30	0,07	0,01	99,00

La figure 2.1 montre une vue d'ensemble de la poudre de Pb qui se compose principalement de fines particules (1 à 2 μm), une autre fraction ayant une taille comprise entre 10 et 20 μm , et une autre partie (40 à 50 μm).

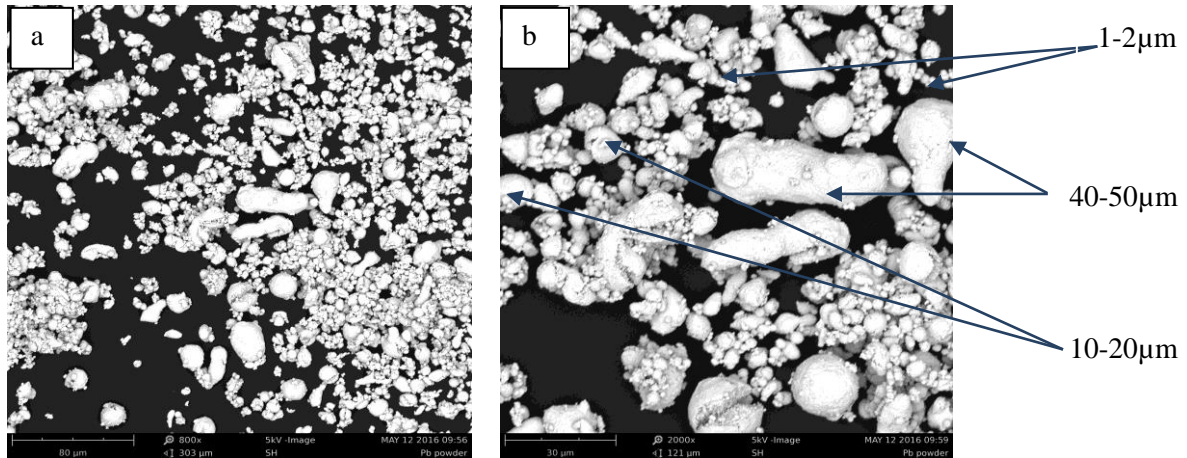


Figure 2.1 : Micrographies MEB de plomb en poudre

➤ *Réactifs pour la dissolution*

Les acides organiques ainsi que les sels utilisés dans le cadre de cette étude sont représentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2: Caractéristiques des différents réactifs utilisés dans la dissolution du plomb

Réactif	Nomenclature IUPAC	Formule brute	M (g/mol)	marque	Pureté (%)	Pka	Aspect
Formique	Méthanoïque	CH ₂ O ₂	46,03	1	98,00	3,75	*
Acétique	Ethanoïque	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	2	99,99	4,70	*
Propionique	propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	74,08	3	99,00	4,87	*
Malonique	Propanodioïque1.3	C ₃ H ₄ O ₄	104,06	4	99,00	2,85/5,70	**
Malique	Hydroxy.2 butanodioïque.1-4	C ₄ H ₆ O ₅	134,09	4	≥ 98,00	3,46/5,10	**
Citrique	2-hydroxypropane- 1,2,3- tricarboxylique	C ₆ H ₈ O ₇	192,12	4	99,00	3,13/4,76/6,40	**
Formate de sodium		HCO ₂ Na	68,01	4	>99,00	7,0/8,5	**
Acétate de sodium		C ₂ H ₃ O ₂ Na	82,03	4	>99,00	4,75	**
Citrate de sodium		C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	214,11	4	≥99,00	3,13/4,76/6,40	**

(1) : GPR Rectapur ; (2) : Riedel de Haen ; (3) : Scharlau ; (4) : Sigma-Aldrich

(*) Liquide incolore ; (**) : cristaux blancs

➤ *Réactifs pour le dosage*

- Solution tampon à pH = 10 : Elle est préparée de la manière suivante :

Pour 100mL de la solution tampon on dissout 5,4g de chlorure d'ammonium NH₄Cl (Sigma-Aldrich, ≥ 9,59%) dans un peu d'eau distillée. On ajoute par la suite 35mL d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH 28%). On complète avec l'eau distillée jusqu'à 100mL, et on agite le mélange [15].

- L'indicateur coloré Noir Eriochrome T, (NET) C₂₀H₁₂N₃O₇SNa (Prolabo), n'est pas stable, il faut le préparer immédiatement avant l'emploi. Sa préparation nécessite une trituration avec le chlorure de sodium NaCl (Biochem, 99,5%) de poids moléculaire 58,44g/mole.

- Triplex III (Fluka, ≥ 97,0%) acide éthylène dinitrilotétraacétique : C'est un sel disodique dihydrate (C₁₀H₁₆N₂Na₂O₈.2H₂O) de poids moléculaire 372,24 g/mole.

2.2.1.2. Matériel utilisé

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de cette étude au niveau du laboratoire est représenté sur la figure 2.2 (a). Ce dispositif est composé d'un thermoplongeur de modèle « TECTRON BIO », un agitateur mécanique de modèle

« JANKE&KUNKEL » de type RW 20 pour assurer la turbulence convenable et un bêcher de capacité 250 mL.

Le dispositif de la méthode d'analyse utilisé pour déterminer la quantité de Pb^{2+} produite au cours de la réaction est représenté sur la figure 2.2 (b). Ce dispositif est composé d'un support, une burette de 5mL ($\pm 0,001mL$), un agitateur magnétique modèle (J.P.SELECTA, s.a) de type W640 et un barreau magnétique pour assurer l'agitation et l'homogénéisation de la solution.

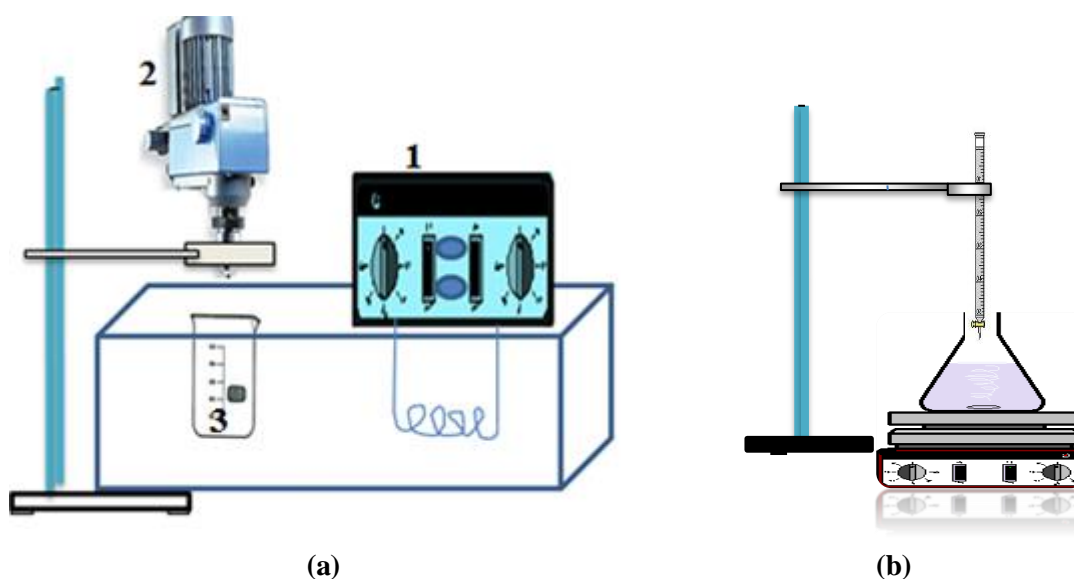


Figure 2.2 : Dispositifs expérimentaux utilisés pour la manipulation (a) et le dosage (b)
(1 : Agitateur mécanique ; 2 : thermostat ; 3 : Réacteur en verre ; 4 : bain-marie)

2.2.2. Méthodes

2.2.2.1. Dissolution du plomb métallique et ses oxydes

La dissolution de Pb métallique et ses oxydes a été réalisée avec six acides organiques, en mettant une masse donnée de solide en poudre ($m_{Pb} = 0,1g$) dans 250mL de la solution acide de concentration connue, la turbulence du système est assurée par un agitateur magnétique. La quantité du cation Pb^{2+} issu de la dissolution du métal a été mesurée par la suite en utilisant un titrage volumétrique.

La dissolution du réactif (Pb) a été conduite en faisant varier les paramètres suivant : *la concentration de l'acide organique, le volume de la solution, la vitesse d'agitation, l'ajout des sels, la masse du solide* ainsi que *la température*.

Les acides organiques retenus pour cette étude sont : *formique, acétique, propionique, malonique, malique* et *citrique*. Le choix est motivé essentiellement par la

disponibilité de ces réactifs et leur représentativité du milieu naturel (le sol naturel en contient).

2.2.2.2. Méthode d'analyse

Au cours de ce travail, le dosage des ions Pb^{2+} présents dans la solution est effectué en utilisant une méthode volumétrique. Cette méthode est basée sur l'utilisation du sel dissodique éthylène diamine tétraacétique 0,001M, nommé Triplex III, qui réagit avec les ions bivalents en donnant des complexes stables de type chélates. L'indicateur coloré utilisé dans ce cas est le noir d'ériochrome T (NET à 2%). Le dosage s'effectue comme suit : 1,5 mL d'une solution tampon ammoniacale (pH = 10) est additionnée à un échantillon de 1mL prélevé de la solution réactionnelle, puis on ajoute une pincée de l'indicateur, qui donne à la solution une coloration rose-violette. Puis, le Triplex est versé goutte à goutte jusqu'au virage au bleu.

2.2.2.3. Méthode de calcul

Le pourcentage de dissolution du plomb (n/n_0) est déterminé par la relation suivante :

$$Rdt (\%) = \frac{n_{pb}}{n_{pb_0}} \times 100 \quad (\text{eq. 2.1})$$

Le nombre de mole de Pb^{2+} (n_{pb}) déterminé par ce dosage volumétrique est rapporté au volume de la solution de réaction :

$$n_{pb} = N_{EDTA} \times V_{EDTA} \times 10^{-3} \times V_{solution} \quad (\text{eq. 2.2})$$

Et le nombre de mole initial est calculé comme suite :

$$n_{pb_0} = \frac{m_{pb}}{M_{pb}} \quad (\text{eq. 2.3})$$

2.3. ETUDE DE LA DISSOLUTION DU PLOMB METALLIQUE EN POUUDRE

2.3.1. Effet de la concentration de l'acide

L'étude consiste à suivre l'influence de la concentration de l'acide organique sur la dissolution du plomb. Pour cela, on a fixé la vitesse d'agitation (350tr/min), la masse du plomb (0,1g), la température (25°C) ainsi que le volume de la solution (250mL), et on a fait varier la concentration de l'acide considéré de 0,005M à 0,05M. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 2.3, où l'ordonnée indique le rendement de dissolution.

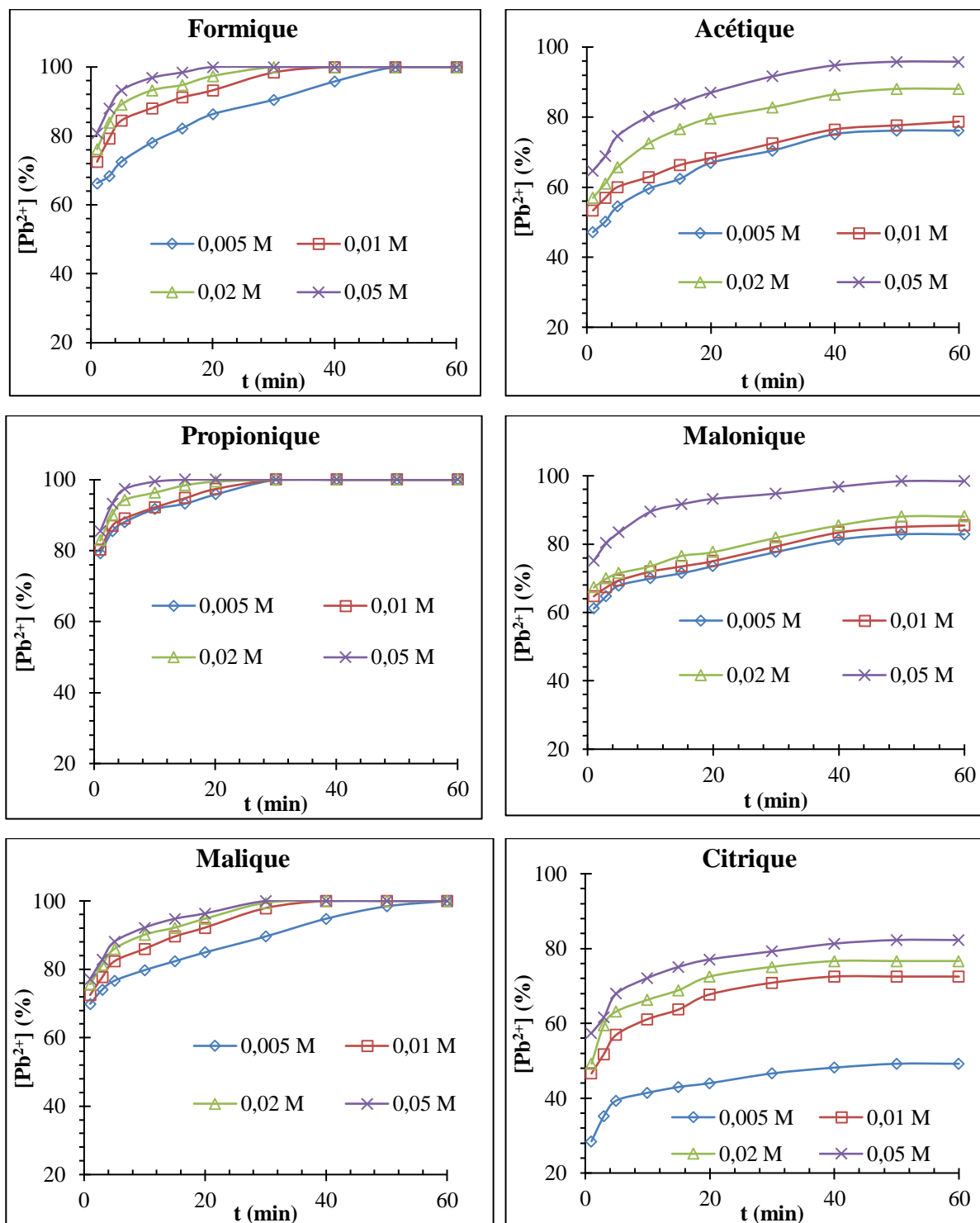


Figure 2.3 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes concentrations des acides ($T = 25^{\circ}C$; $w = 350tr/min$; $m_{Pb} = 0,1g$; $V_{solution} = 250mL$)

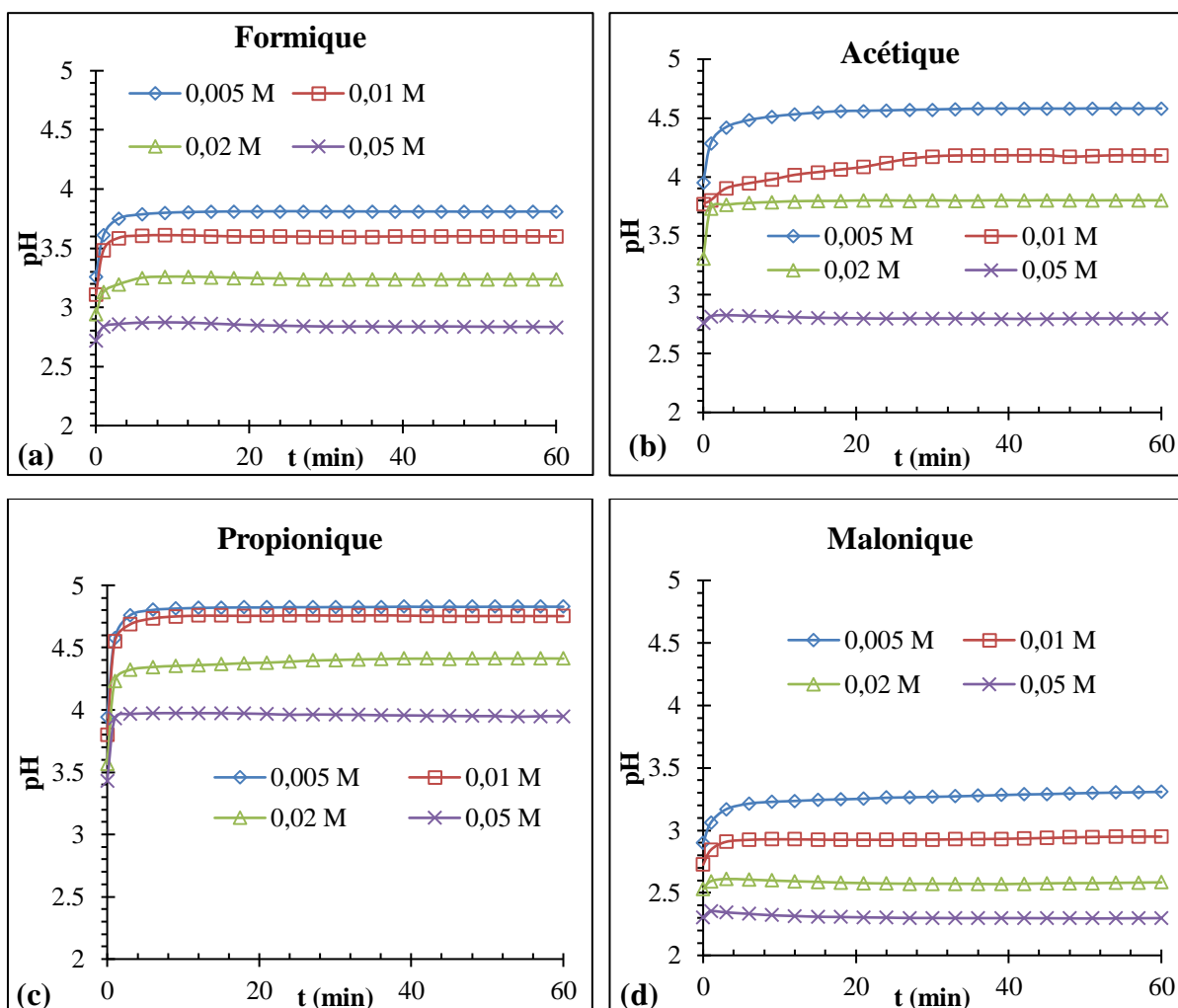
Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration améliore la dissolution du plomb avec tous les acides testés. Par ailleurs, on a constaté que les acides formique, propionique et malique ont donné une dissolution totale avec les quatre concentrations testées et avec lesquels le temps de la dissolution totale se réduit en

augmentant la concentration. En effet, dans le cas de l'acide propionique, on passe de 40min avec la concentration 0,005M à 1min avec la concentration 0,05M.

En outre, des taux importants ont été atteints par les autres acides. Cependant, il s'avère que l'attaque par l'acide citrique était faible, cela est peut être dû à son poids moléculaire élevé [16].

2.3.2. Suivi du pH

Le suivi du pH d'une réaction chimique peut renseigner sur l'implication des protons dans le déroulement de la dissolution d'un métal. En effet, on a suivi la variation du pH de chaque solution réactionnelle en introduisant dans la solution une électrode d'un pH-mètre numérique type Boeco BT-600. La variation du pH des solutions est illustrée par la figure 2.4 a-f.



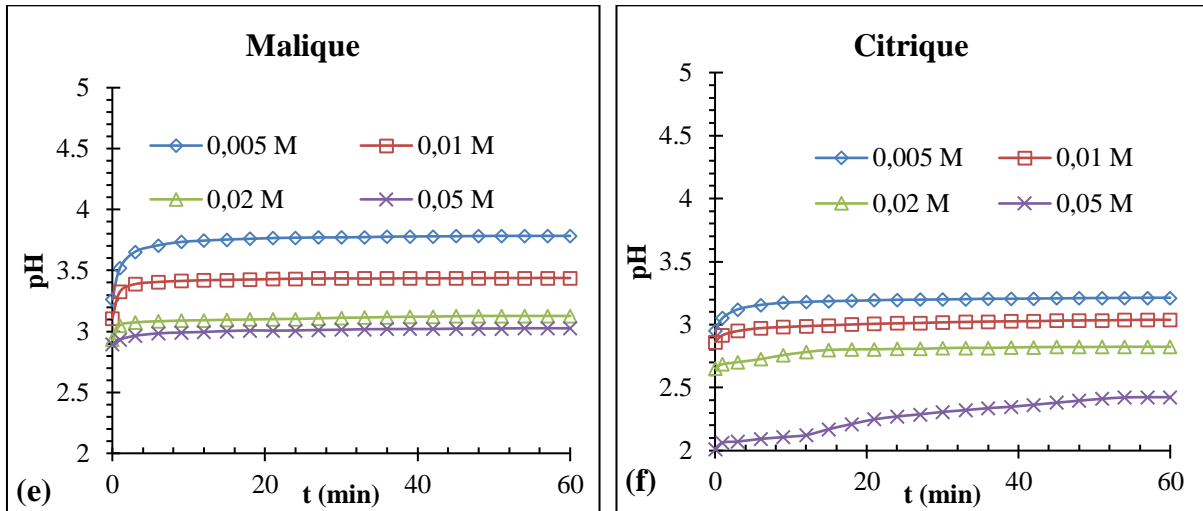


Figure 2.4 : Evolution du pH au cours de la dissolution du plomb dans différents milieux acides ($w = 350 \text{tr/min}$, $m_{\text{Pb}} = 0,1 \text{g}$, $V_{\text{solution}} = 250 \text{mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

Le plomb cationique forme facilement des complexes avec les ligands. Ainsi, le Pb (II) en solution aqueuse se trouve sous la forme $\text{Pb}(\text{OH})_2$ à $\text{pH} > 6$. Mais il peut libérer les ions hydroxyles pour s'associer à d'autres ligands, à titre d'exemple la figure 2.6 montre un citrate fixant quatre atomes de Pb. Donc, on peut expliquer la diminution relative du pH en présence des citrates par la libération des protons en solution [17, 18].

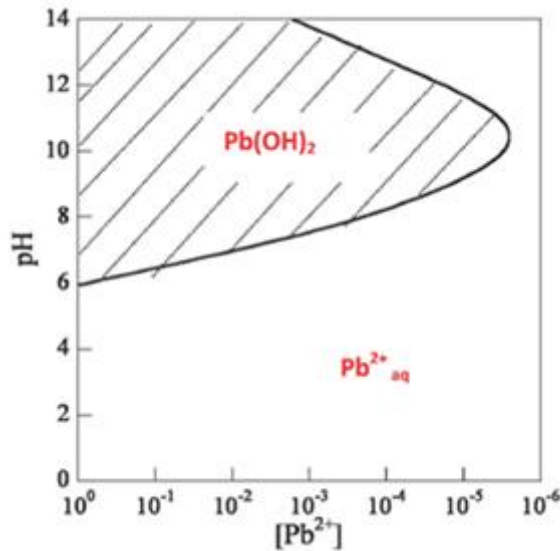


Figure 2.5 : Diagramme de précipitation du plomb en fonction de la concentration dans l'eau [19].

Il a été observé que le pH des solutions réactionnelles étudiées reste dans le domaine acide. En effet, avec les acides considérés le pH se stabilise après 10min dans la zone acide quelle que soit la concentration. On remarque que le profil du pH en fonction du temps se

confond avec celui du rendement. Ce qui permet de supposer que l'action des H_3O^+ est déterminante sur la dissolution surtout au début de la réaction.

Différents auteurs ont mentionné que la présence des ions citrates en solution se combinent facilement avec Pb^{2+} , et conduit à la formation d'un complexe stable [20–23]. En effet, des faibles valeurs de pH ont été enregistrées. Ceci a été confirmé par les études de M. Kourgiantakis et A. Christopher [20, 21], qui préconisent, à des faibles valeurs de pH les citrates (ligand) ont une capacité de coordonner et de solubiliser l'ion Pb^{2+} . Il se forme alors de très stables complexes dans lesquels une forte coordination de l'hydroxyle au centre de Pb^{2+} favorise un effet chélate [20]. En effet, la capacité de citrate de lier des ions de plomb et de former de longues chaînes stables peut expliquer les résultats observés dans lequel l'acide citrique est moins efficace pour dissoudre le plomb par rapport aux autres acides testés. En revanche, un seul ion acétate, formate et/ou propionate est capable de se lier à un ion de plomb dans un complexe monocoordonné. En outre, l'acétate, le formate et/ou le propionate de plomb est soluble dans l'eau [24, 25].

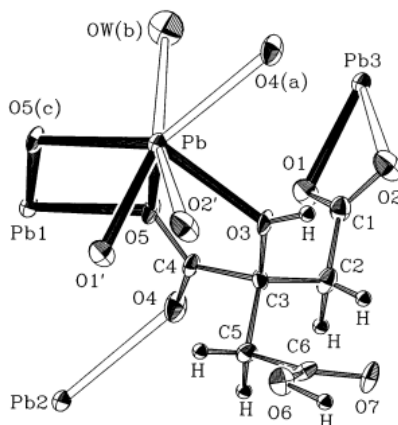


Figure 2.6 : Structure de citrate de plomb [20].

2.3.3. Effet du volume de la solution

Ce paramètre peut jouer un rôle important dans la vitesse de dissolution du métal. Pour cela, différentes valeurs ont été testées (100-150-200-250 mL) à la température 25°C. La concentration de l'acide, la vitesse d'agitation et la masse du solide sont maintenues constantes. Les résultats obtenus sont mentionnés sur les figures 2.7 (a, b, c et d).

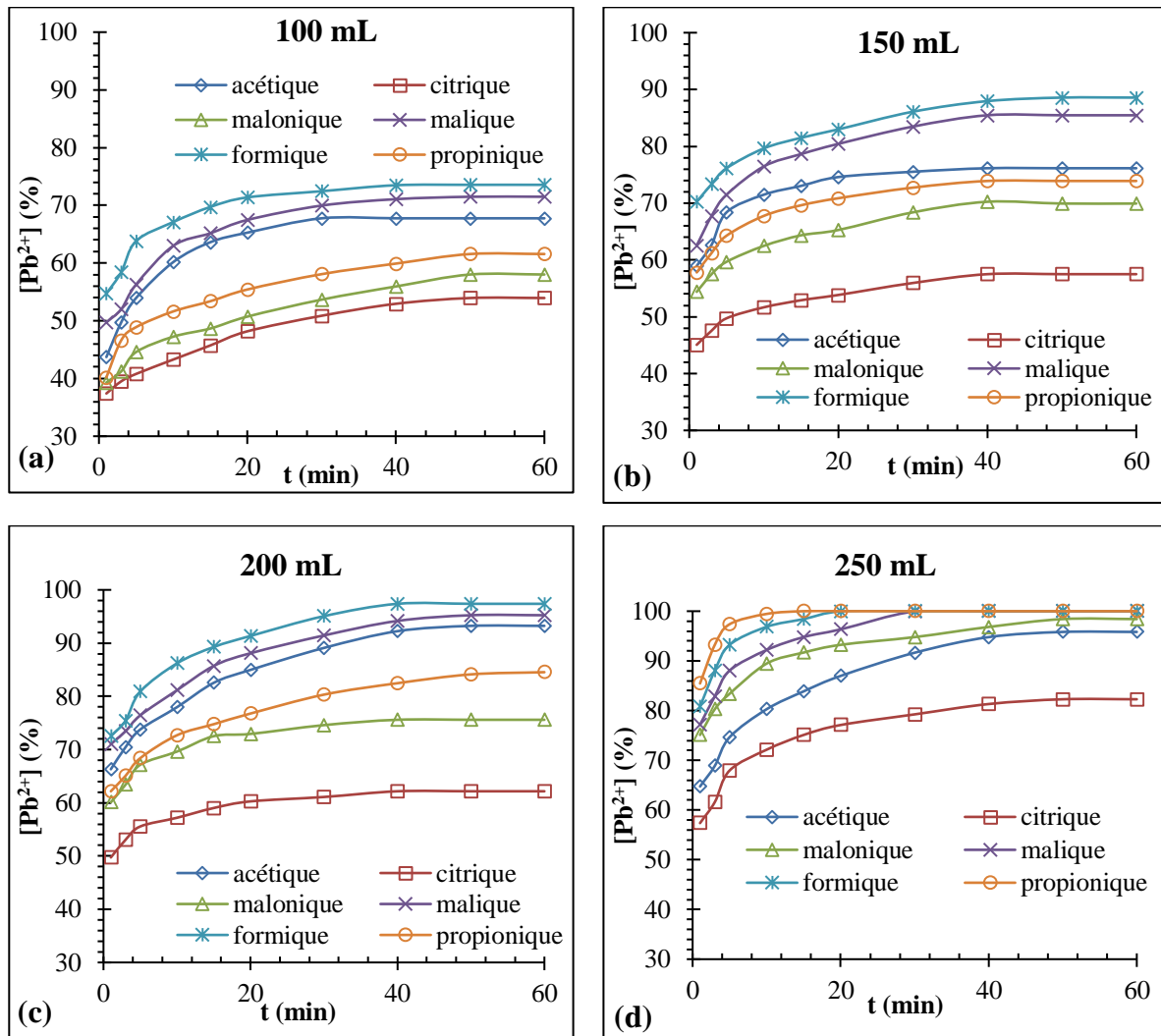


Figure 2.7 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différents volumes de la solution acide ($T = 25^{\circ}C$; $w = 350tr/min$; $m_{Pb} = 0,1g$; $C_{acide} = 0,05M$)

Les résultats indiquent qu'il y a une augmentation du taux de dissolution du plomb quand le volume de la solution augmente. Ce qui correspond à l'augmentation du nombre de moles de l'acide (0,005-0,0075-0,01 et 0,0125mol pour 100-150-200 et 250mL respectivement). Ce qui exprime une proportionnalité entre la vitesse de réaction et la teneur en acide [26–28]. A cet effet, un volume de 250mL a été retenu pour les essais suivants.

Il a été aussi constaté qu'avec les trois volumes (100-150 et 200mL) l'efficacité va dans l'ordre : formique > malique > acétique > propionique > malonic > citrique
Avec le volume 250 mL elle est de l'ordre :

Propionique > formique > malique > malonique > acétique > citrique

2.3.4. Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur très important dans les processus hétérogènes. En effet, l'absence et l'existence d'agitation ont été étudiées afin de reproduire ce qui se passe dans les décharges. Le milieu statique est le plus représentatif, en raison de l'absence de turbulence dans la nature, et de l'existence de beaucoup de zones mortes dans une décharge naturelle. Par ailleurs, les matières minérales, spécialement les métaux, peuvent entrer en contact avec des effluents en mouvements (ruissellement, inondation), et ceci peut être représenté par le milieu agité.

Pour examiner cela, on a procédé à la variation de la vitesse d'agitation. La figure 2.8 montre les résultats de la dissolution du plomb par les six (06) acides organiques en l'absence d'agitation (0tr/min) et en milieu agité (150tr/min, 350tr/min et 600tr/min). Les expériences ont été menées en utilisant une température de 25°C, une masse du plomb de 0,1g et les autres conditions ont été maintenues constantes comme indiqué dans la légende de la figure 2.8.

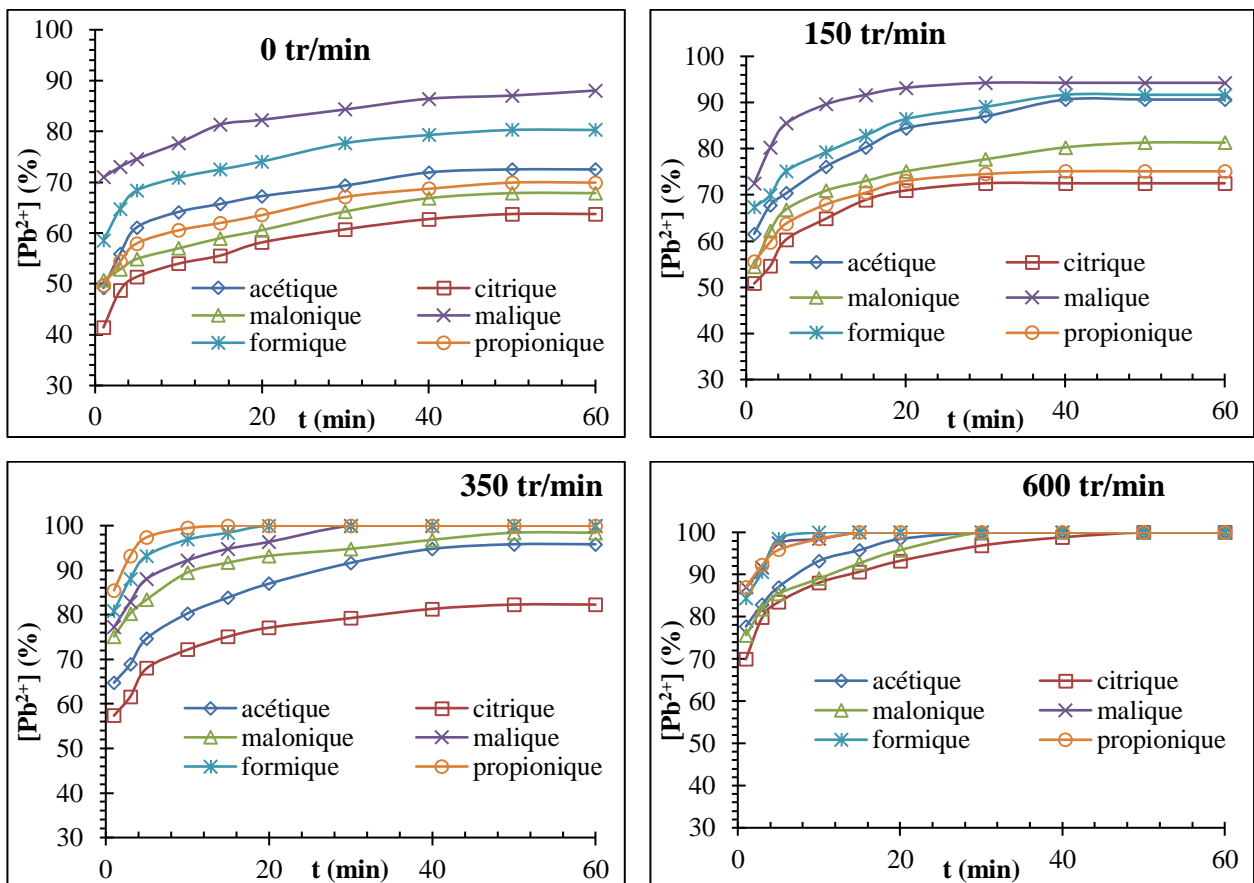


Figure 2.8 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation par les six (06) acides ($T = 25^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{acide}} = 0,05\text{M}$, $m_{\text{Pb}} = 0,1\text{g}$, $V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$)

Les résultats montrent qu'en absence d'agitation, on a une dissolution du plomb et c'est l'acide malique qui a donné le meilleur rendement. L'agitation a accéléré la dissolution du plomb dans tous les cas étudiés. En effet, la totalité de la masse a été dissoute après 30, 50 et 30min en présence des acides acétique, citrique et malonique respectivement à 600tr/min et après seulement 20min de réaction avec les acides malique, formique et propionique.

Par ailleurs, le temps de la dissolution totale diminue en augmentant la masse moléculaire de l'acide. Il ressort qu'à la vitesse 600tr/min l'ordre d'efficacité des acides est : Formique \approx propionique \approx malique $>$ acétique \approx malonic \approx citrique.

2.3.5. Effet des paramètres hydrodynamiques

Etant donné que la vitesse de dissolution d'un solide dans un milieu aqueux dépend de la fréquence des collisions entre les molécules fluides et les solides [29, 30]. On sait également que sous la même vitesse d'agitation, la fréquence de collision à l'intérieur d'un système liquide augmente avec la diminution du volume de solution.

Pour mieux approfondir et comprendre le comportement de ce métal avec les acides organiques testés des expériences ont été réalisées avec les acides propionique et citrique dans lesquels 75ml à 16,7mM, 100 ml à 12,5mM, 150 ml à 8,3mM et 250ml à 5mM étaient mis en contact avec la même quantité de Pb (0,1 g) à 25°C en présence (350tr/min) et absence (0tr/min) d'agitation (figure 2.9 a-d). Dans les deux cas, le même nombre de moles d'acides était en contact avec la même quantité de plomb.

Les résultats montrent deux comportements différents ; en milieu agité, la dissolution du plomb en présence d'acide propionique a été augmentée en augmentant le volume de la solution alors qu'elle avait diminué dans les mêmes conditions avec l'acide citrique (figure 2.9 a-b). En milieu statique, la dissolution de Pb a été diminuée en augmentant le volume d'acide propionique contrairement à l'acide citrique (figure 2.9 c-d).

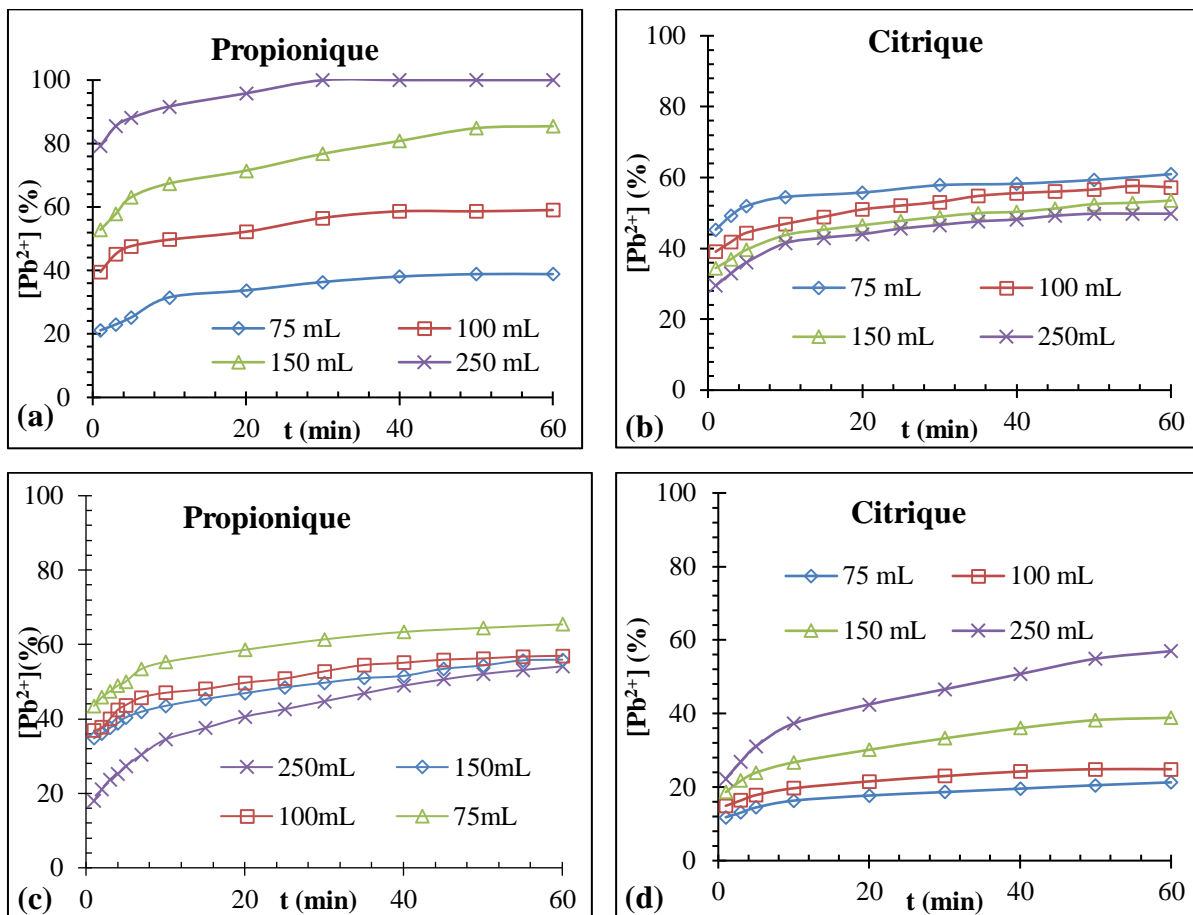


Figure 2.9 : Effet des conditions hydrodynamiques sur la dissolution de Pb avec les acides propionique et citrique. (a et b) 350tr/ min, (c et d) 0tr/min. ($m_{Pb} = 0,1g$, $T = 25^{\circ}C$, $n_{acide} = 1,25 \cdot 10^{-3} mol$).

2.3.6. Effet du type d'agitation (mécanique et magnétique)

Les résultats obtenus précédemment ont montré que l'agitation du milieu réactionnel influence beaucoup le rendement de la réaction. A cet effet, ce paramètre a été étudié en variant le type d'agitation (mécanique et magnétique) dans les mêmes conditions: 100 tr/min et $25^{\circ}C$ en utilisant 250mL de la solution acide (propionique et citrique) à 0,005M. L'agitateur mécanique (Janke & Kunkel, RW20) a été équipé par une tige à quatre lames inclinées à 45° , de 5cm de diamètre. Tandis que l'agitation magnétique a été effectuée avec un barreau magnétique de 2,5cm de longueur. Les résultats sont représentés sur la figure 2.10.

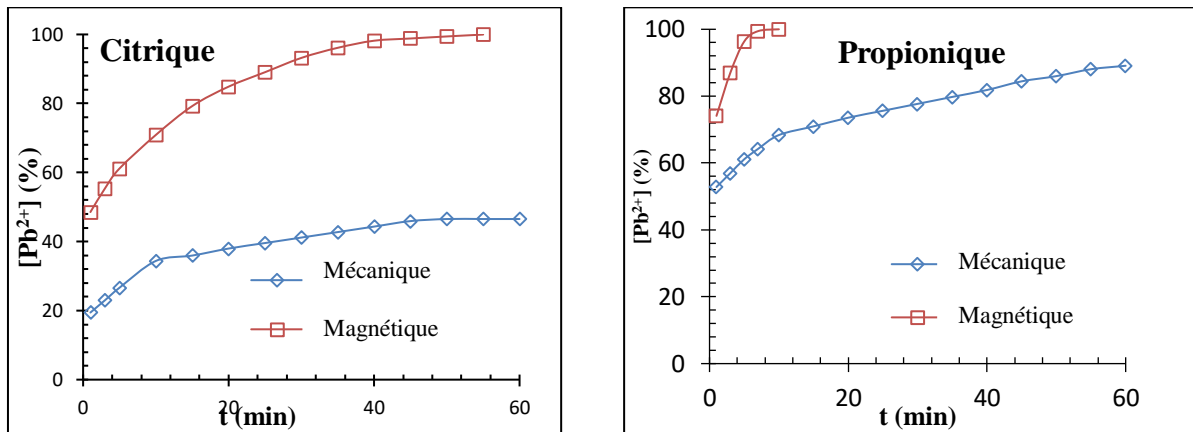


Figure 2.10 : Effet de l'agitation mécanique et magnétique sur la dissolution de Pb avec l'acide citrique et propionique ($m_{Pb} = 0,1g$; $T = 25^{\circ}C$, $w = 100tr/min$; $V_{solution} = 250ml$, $C_{acide} = 0,005M$).

Les résultats indiquent que, dans le cas de l'acide citrique, la dissolution a atteint 100% après 55 minutes avec une agitation magnétique et s'est stabilisée à 72% avec une agitation mécanique. Dans le cas de l'acide propionique, il a été atteint 100% après 7min et 90% après 60 minutes avec agitation magnétique et mécanique respectivement.

Il a été trouvé qu'avec les deux acides, une amélioration de la dissolution a été observée avec une agitation magnétique. Il faut noter que l'effet du type d'agitation a été remarquable avec l'acide citrique. En effet, on obtient 100% après 60min d'agitation magnétique contre 70% en milieu agité mécaniquement après le même temps de réaction et sous les mêmes conditions.

Alors que dans le cas de l'acide propionique, une dissolution totale a été observée avec une agitation magnétique à une vitesse d'agitation de l'ordre de 100tr/min.

Il a été aussi remarqué que la forme des courbes diffère d'une agitation à l'autre. En effet, des droites ont été obtenues avec une agitation mécanique tandis que des courbes non linéaires étaient obtenues avec l'agitation magnétique.

Ce constat peut être expliqué par le fait que l'agitation mécanique favorise l'agglomération des particules au fond du réacteur contrairement à l'agitation magnétique. De plus, le barreau magnétique peut heurter directement les particules de Pb situées au fond du réacteur. Par conséquent, les composés adsorbés à la surface du solide, notamment les produits de réaction, sont détachés de la surface solide conduisant à la régénération des sites actifs (sites d'adsorption) provoquant l'augmentation du rendement de la dissolution. Ce phénomène ne se produit pas avec un agitateur mécanique dont la palette se situe à 2 cm du fond du réacteur.

2.3.7. Effet de la température

L'effet de température sur la dissolution du plomb en poudre a été examiné en faisant varier la température de 25 à 50°C avec un pas de 5°C. Cette étude a été menée en considérant pour chaque acide deux concentrations (0,05 et 0,005M). Cette forte dilution (10 fois) a pour but de tempérer la vitesse de réaction. En revanche la vitesse d'agitation et le volume de la solution sont fixés respectivement à 350tr/min et 250mL. Les résultats obtenus sont discutés dans ce qui suit.

2.3.7.1. Pour la concentration 0,05M

Les résultats obtenus (figure 2.11) montrent que la dissolution du métal est accélérée par l'augmentation de la température. En effet, dans le cas de l'acide malique, le temps de la dissolution totale (100%) a été fortement réduit où il passe de 30 min à 25°C à 15min à 50°C. Dans le cas de l'acide acétique, il a été trouvé qu'à partir de 40°C la température n'a pas d'effet notable sur la dissolution du plomb car un taux de 100 % a été atteint rapidement.

En revanche, une dissolution lente a été observée en augmentant la masse moléculaire de l'acide. En effet, en présence de l'acide citrique au-delà de 30°C une dissolution totale (100%) a été atteinte après 55min de réaction avec la concentration 0,05M.

L'effet de la température a été aussi remarquable avec l'acide formique qui a dissout 100% du métal après 20 min à 25 °C et après 5 min à 50°C. De même la température a eu un effet accélérateur avec l'acide malonique où, un contact à 25°C pendant une heure fait dissoudre 75% de la masse initiale du plomb. Cette valeur a augmenté jusqu'à 99,96% à 50°C.

En revanche, la température n'a pas d'effet notable sur la dissolution du métal en présence de l'acide propionique. Étant donné qu'elle est déjà assez rapide à 25°C. En effet, après 5min de contact avec l'acide propionique à 25°C le plomb a été dissout à raison de 95%. Cette valeur a augmenté jusqu'à 100% à 50°C. L'effet de la température sur la dissolution du plomb n'est pas remarquable (pas grand écart) comparé à d'autres métaux comme l'aluminium par exemple [31, 32].

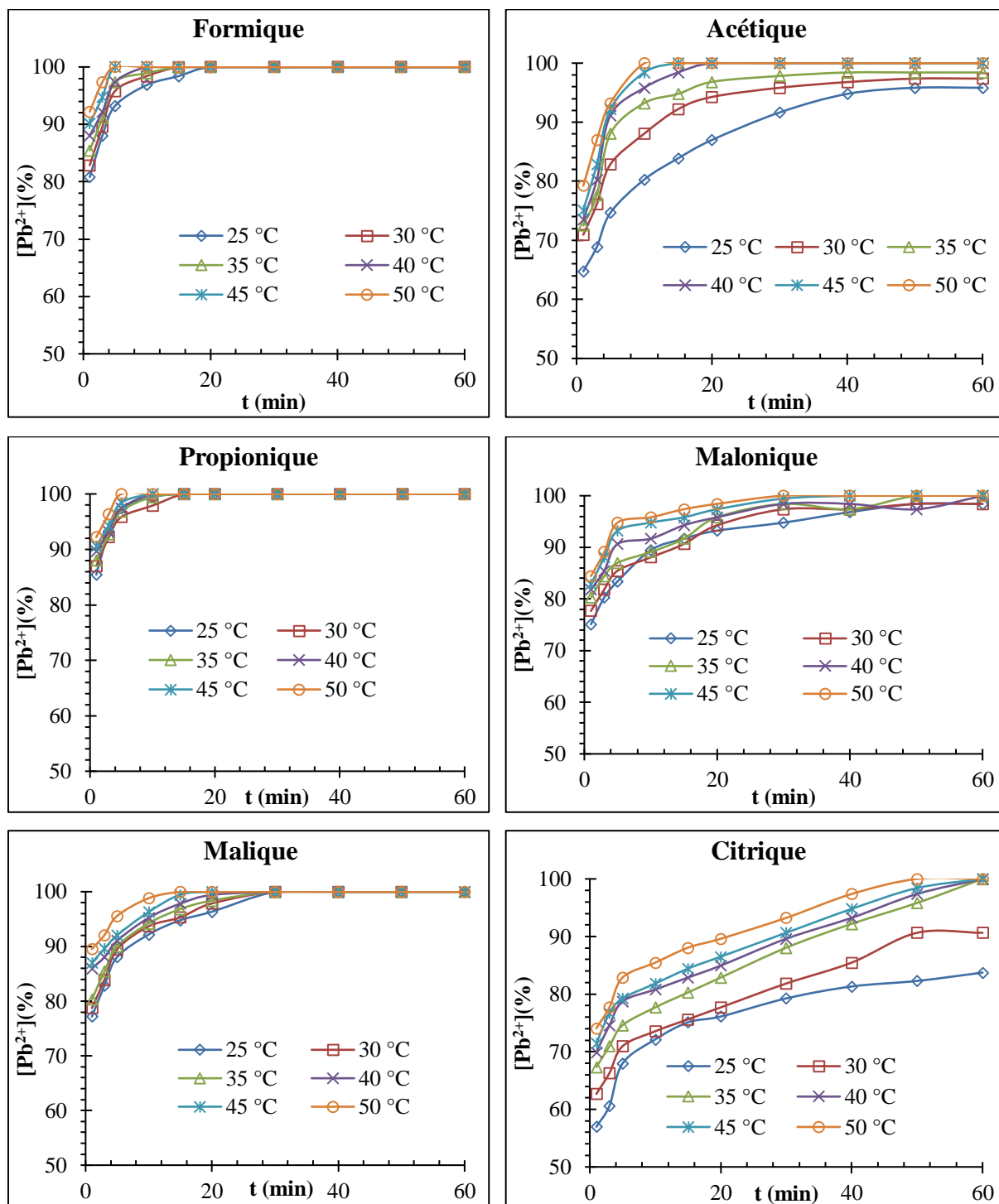


Figure 2.11 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes valeurs de la température ($w = 350 \text{tr/min}$, $m_{Pb} = 0,1 \text{g}$, $V_{\text{solution}} = 250 \text{mL}$, $C_{\text{acide}} = 0,05 \text{M}$).

2.3.7.2. Pour la concentration 0,005M

Etant donné la forte attaque et la dissolution rapide du métal, il est difficile de suivre la cinétique de dissolution et de calculer l'énergie d'activation surtout dans certains cas comme les acides formique et propionique. C'est pour cela, que l'on a effectué une dilution 10 fois,

où on a examiné l'effet de la température avec les six acides à la concentration 0,005M. Les résultats sont montrés sur la figure 2.12.

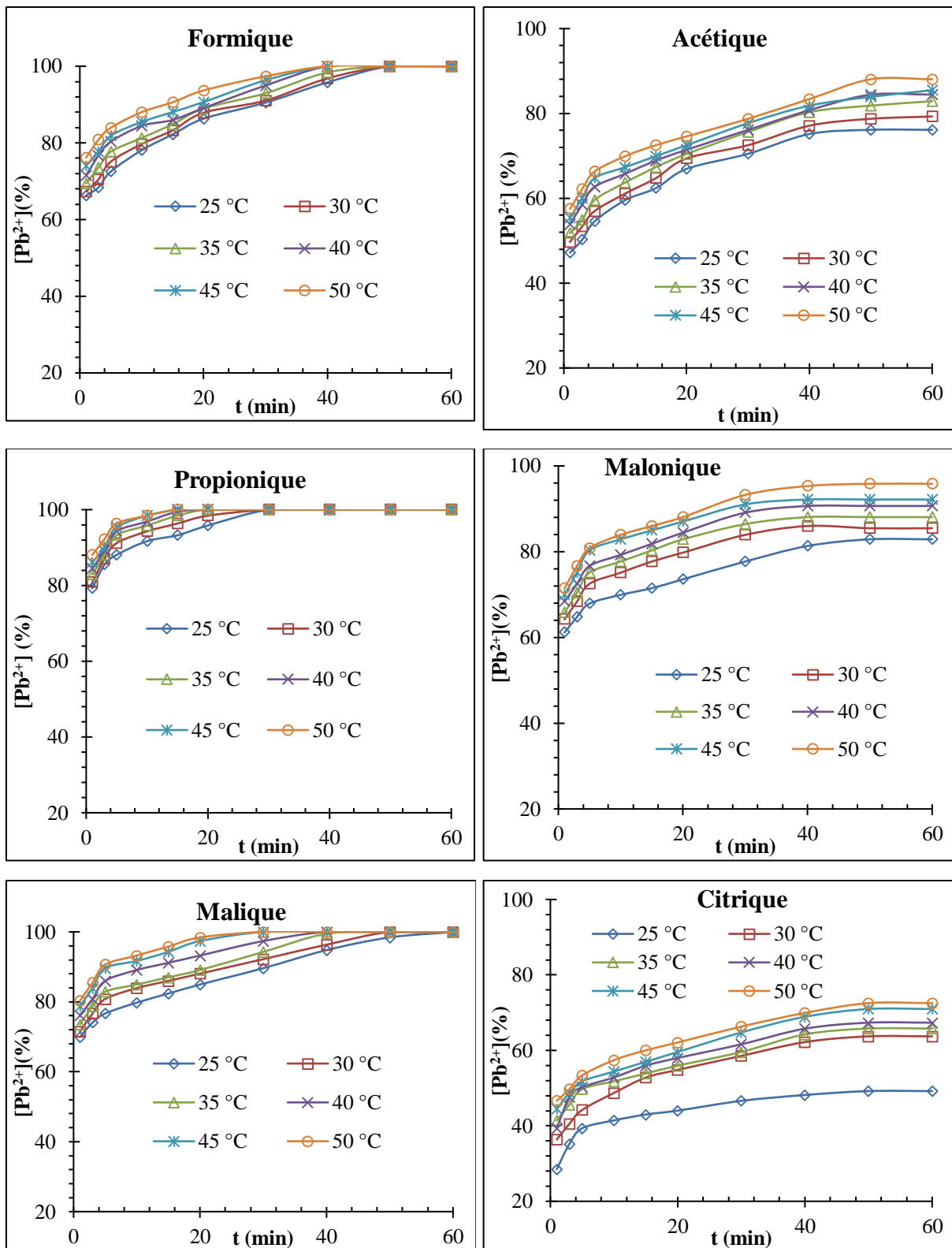


Figure 2.12 : Evolution de la dissolution du plomb en fonction du temps pour différentes valeurs de température ($w = 350\text{tr/min}$, $m_{Pb} = 0,1\text{g}$, $V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$, $C_{\text{acide}} = 0,005\text{M}$).

Les résultats montrent que 77,69% et 82,88% du Pb ont été dissout par les acides acétique et malonique respectivement après 1 hr de contact à la température 25°C. Ces rendements ont été augmentés jusqu'à 88,05% et 95,82% après le même temps de contact à 50°C. La dissolution est un peu plus importante avec l'acide formique. En effet, une dissolution totale a été atteinte à 25°C et 50°C après 50min et 35min de contact respectivement.

L'effet de la température a été aussi remarquable avec l'acide malique qui a dissout 100% du métal après 50min à 25°C et après 30min à 50°C. De même la température a eu un effet accélérateur avec l'acide propionique dont une dissolution totale a été atteinte après 25min à 25°C et après seulement 15min à 50°C.

Par contre, avec l'acide citrique des rendements moins élevés ont été trouvés. En effet, un taux maximum de 49,21% a été atteint avec la température 25°C après 1 hr de contact. Cette valeur a été augmentée jusqu'à 88,05% à 50°C après le même temps de réaction.

Ces résultats ont permis de calculer l'énergie d'activation comme on le verra par la suite.

2.3.8. Effet de l'ajout des sels

Compte tenu de l'influence des sels sur la dissolution des métaux [33–37], il est donc nécessaire d'étudier l'influence de ce paramètre sur la dissolution du plomb. Le milieu formate (HCO_2Na), acétate ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$) et citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) sont les milieux que nous avons considérés en prenant pour chaque milieu des concentrations de 0,005M ajouté dans le milieu réactionnel après vingt minutes de réaction (20min) ; une fois que la stabilité est atteinte. Le pH a été suivi au cours de la dissolution. Il est à noter que la concentration du plomb dissout dans la solution augmente dans les premières 20 minutes pour atteindre un palier. C'est pour cela qu'on a ajouté une masse de sel équivalente à la concentration de 0,005M dans la solution réactionnelle à cet instant.

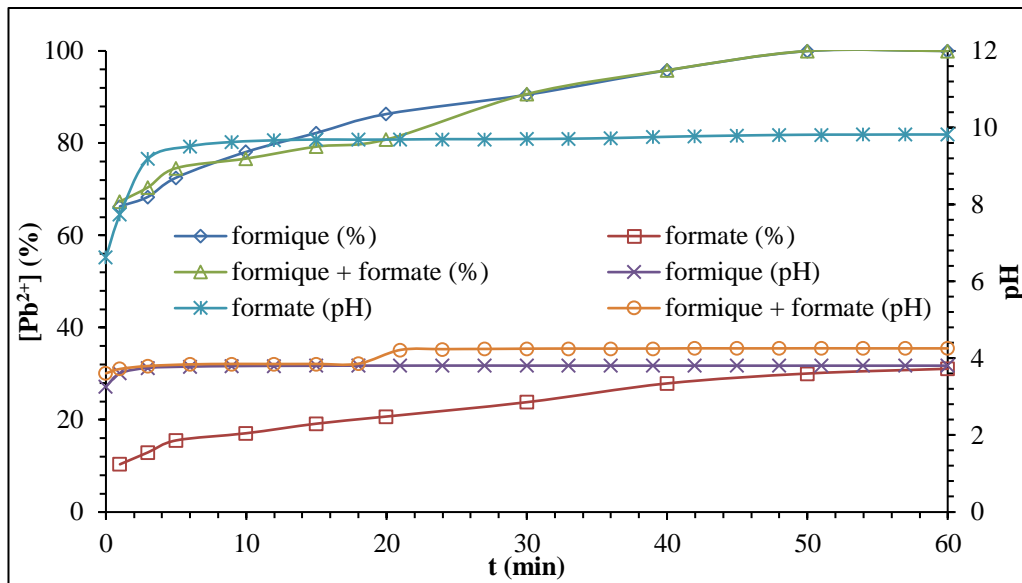


Figure 2.13 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du plomb en fonction du temps dans le milieu formate ($w = 350$ tr/min, $m_{Pb} = 0,1g$, $V_{solution} = 250$ mL, $C_{acide} = 0,005$ M, $C_{sel} = 0,005$ M).

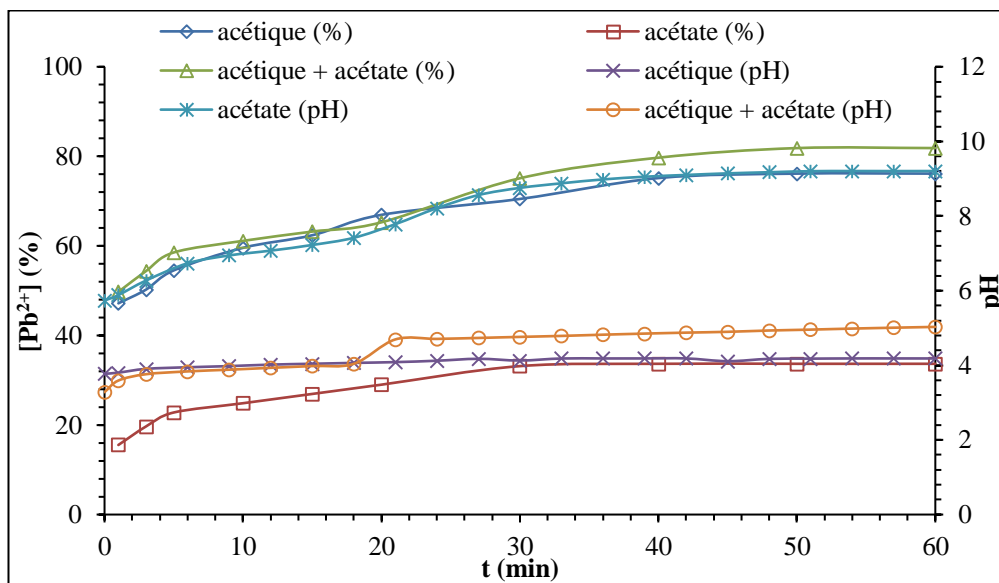


Figure 2.14 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du plomb en fonction du temps dans le milieu acétate ($w = 350$ tr/min, $m_{Pb} = 0,1g$, $V_{solution} = 250$ mL, $C_{acide} = 0,005$ M, $C_{sel} = 0,005$ M).

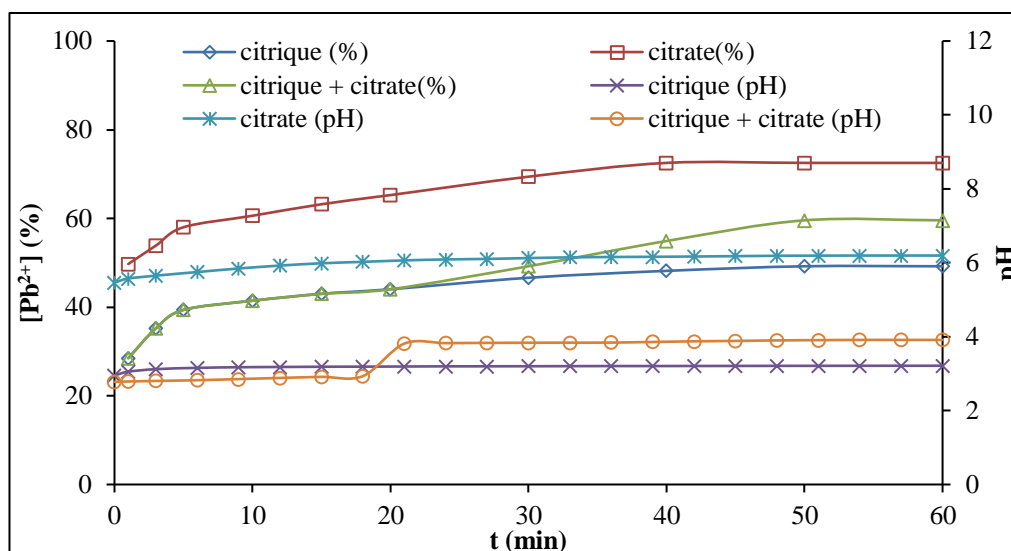


Figure 2.15 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du plomb en fonction du temps dans le milieu citrate ($w= 350$ tr/min, $m_{Pb}= 0,1g$, $V_{solution}=250mL$, $C_{acide}=0,005M$, $C_{sel} = 0,005M$).

Les résultats indiquent que la dissolution du métal peut avoir lieu même à des faibles concentrations en sels. En effet, 31,08% - 33,67% et 75,11% ont été obtenus après 60 min de contact avec les ions formate, acétate et citrate respectivement. Il ressort que l'ajout des formates n'a pas un effet notable sur la dissolution du métal, on peut expliquer ce résultat par le fait que les protons sont les responsables de la dissolution du métal. Cependant, l'ajout des anions acétates a légèrement accéléré l'attaque où une amélioration de 7% a été obtenue. Probablement à cause d'un phénomène de diffusion de l'acétate de plomb $Pb(CH_3COO)_2$. En revanche, la présence du ligand citrate a nettement accéléré la dissolution du plomb par l'acide citrique. Ceci peut être dû au fait que, à pH faible (acide citrique), la 'réadsorption' d'une partie importante des espèces dissoutes (en raison de l'interaction liquide-solide élevée) a bloqué les sites actifs et par conséquent la réaction ne pouvait progresser facilement comme avec le citrate de sodium [26, 27], dont la présence a augmenté le pH et a probablement facilité le redémarrage de la réaction.

La figure 2.14 qui représente les variations de pH en fonction du temps pour le milieu acétique a montré qu'au début de la réaction les ions H^+ ont été fortement impliqués dans le processus de la dissolution mais qu'avec l'avancement de la réaction leur rôle est devenu de moins au moins important et que l'ion acétate prend le relais pour la dissolution du métal. Toutefois, il a été trouvé qu'en milieu formique (figure 2.13) ce sont les protons qui assurent la dissolution du métal au cours de la réaction. Tandis que, le plomb réagit

différemment avec le milieu citrate (figure 2.15) où on trouve que le processus de dissolution est fortement impacté par l'anion citrate.

2.3.9. Effet de la masse

L'effet de la masse du plomb a été étudié en testant trois valeurs : 0,1g, 0,2g et 0,3g. Les expériences ont été réalisées à 25°C et 350tr/min et une concentration des acides égale à 0,005M. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.16.

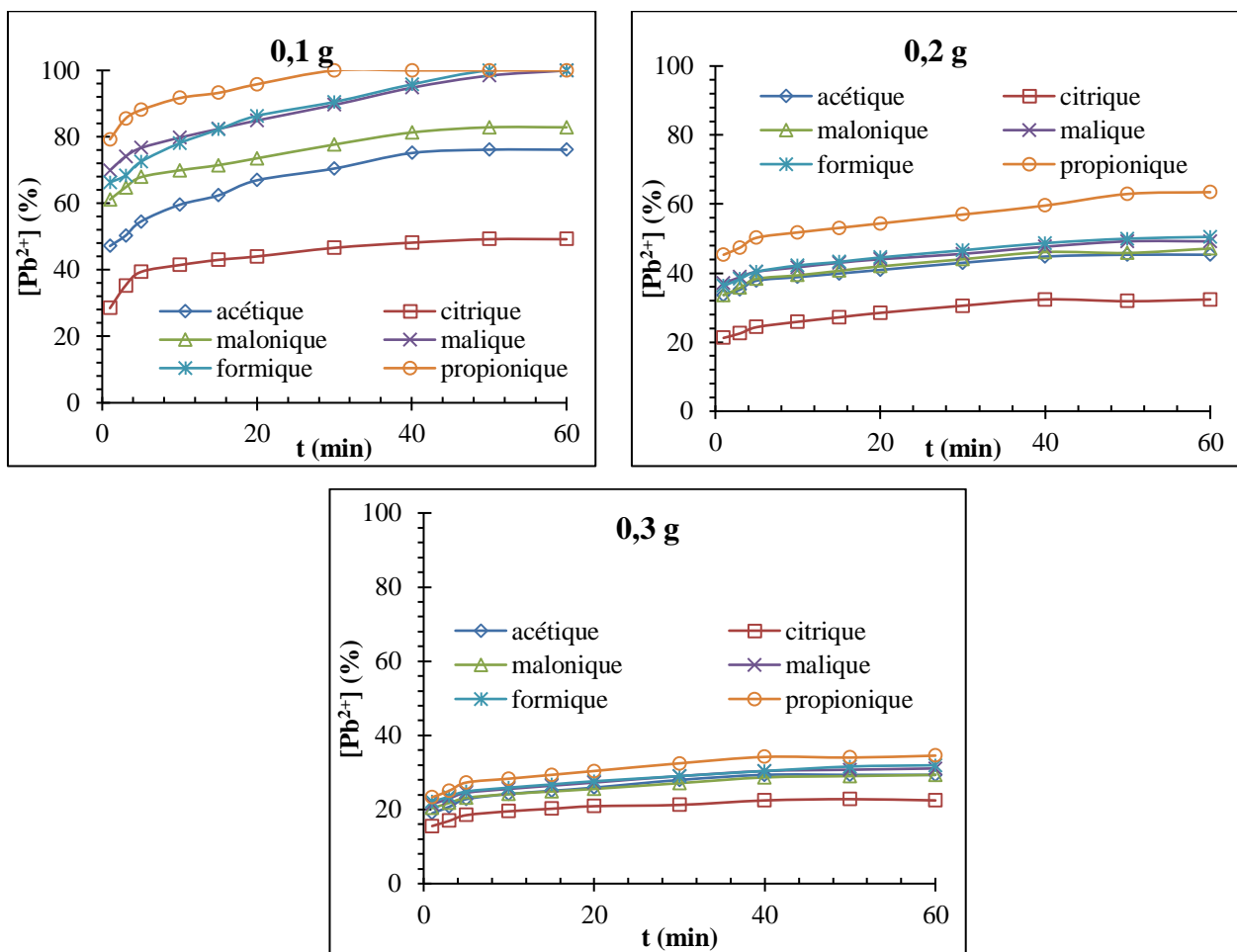


Figure 2.16 : Evolution du rendement de dissolution en fonction du temps pour différentes masses du plomb. ($w = 350 \text{tr/min}$; $V_{\text{solution}} = 250 \text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $C_{\text{acide}} = 0,005 \text{M}$).

Les résultats montrent que la capacité de dissolution du plomb est d'autant plus importante lorsque le rapport $n_{\text{acide}}/n_{\text{métal}}$ est important. Cette capacité de dissolution suit l'ordre suivant :

Propionique > formique > malique > malonique > acétique > citrique, quelle que soit la masse.

2.4. CONCLUSION

Les présents résultats montrent que les acides organiques considérés peuvent dissoudre le plomb métallique en poudre dans des conditions modérées. En effet, il a été trouvé que l'acide formique a remarquablement dissout le métal même à des faibles concentrations alors que l'acide citrique a eu un comportement différent.

L'optimisation des paramètres opératoires choisis (la concentration de l'acide, le volume de la solution réactionnelle, la vitesse d'agitation, la température, la masse du métal et l'ajout de sels) dans cette partie du travail permet de constater que l'augmentation de ces paramètres induit une augmentation de la dissolution du métal. Par exemple pour une concentration de $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, une dissolution totale a été atteinte avec les acides formique, propionique et malique après 40, 50 et 50min de réaction dans les mêmes conditions hydrodynamiques ($V_{\text{solution}} = 250 \text{mL}$; $w = 350 \text{tr/min}$) respectivement. En outre, on obtient un taux de 100% avec la concentration $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ avec tous les acides considérés sauf l'acide citrique. Ce dernier a donné une dissolution totale après 50min à 50°C .

Il faut noter que la dégradation du métal se fait par la consommation des protons dans les premières minutes et cela est vérifié par le suivi du pH.

L'étude de l'influence de la présence des sels (citrate, acétate et formate de sodium) sur la dissolution du Pb a été examinée. En effet, les trois sels testés peuvent dissoudre le métal même à des faibles concentrations. Il s'avère que seul le milieu citrate améliore le rendement de la dégradation puisqu'il maintient le milieu réactionnel à l'état acide ; en effet, son pH est égale à 6,2 alors que les deux autres ligands, formate et acétate, fixent le pH à 9,8 et 9,2 respectivement.

Références bibliographiques

- [1] V. Laperche, M.C. Dictor, B. Clozel-Leloup, and P. Baranger, “Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués,” BRGM/RP-52881-FR, 2004.
- [2] A. Tukker, H. Buist, L. van Oers, and E. van der Voet, “Risks to health and environment of the use of lead in products in the EU,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 49, no. 2, pp. 89–109, 2006.
- [3] A. Tukker, H. Buijst, L. van Oers, and E. van der Voet, “Risks to health and the environment related to the use of lead in products,” *Neth. Organ. Appl. Sci. Res. TNO Delft*, 2001.
- [4] M. Cecchi, “Devenir du plomb dans le système sol-plante,” Thèse de doctorat, L’institut national polytechnique de Toulouse, 2008.
- [5] V. Ettler, R. Vrtišková, M. Mihaljevič, O. Šebek, T. Grygar, and P. Drahot, “Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids-simulators of rhizospheric soil solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2, pp. 1264–1268, 2009.
- [6] P. A. Van Hees, D. L. Jones, and D. L. Godbold, “Biodegradation of low molecular weight organic acids in a limed forest soil,” *Water Air Soil Pollut. Focus*, vol. 3, no. 4, pp. 121–144, 2003.
- [7] P. A. van Hees, D. L. Jones, and D. L. Godbold, “Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils,” *Soil Biol. Biochem.*, vol. 34, no. 9, pp. 1261–1272, 2002.
- [8] J. Pérez-Esteban, C. Escolástico, A. Moliner, and A. Masaguer, “Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids,” *Chemosphere*, vol. 90, no. 2, pp. 276–283, 2013.
- [9] L. Citeau, I. Lamy, F. Van Oort, and F. Elsass, “Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use,” *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 217, no. 1, pp. 11–19, 2003.
- [10] L. Denaix, R. M. Semlali, and F. Douay, “Dissolved and colloidal transport of Cd, Pb, and Zn in a silt loam soil affected by atmospheric industrial deposition,” *Environ. Pollut.*, vol. 114, no. 1, pp. 29–38, 2001.
- [11] J. Y. Yang, X. E. Yang, Z. L. He, T. Q. Li, J. L. Shentu, and P. J. Stoffella, “Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead desorption from soils,” *Environ. Pollut.*, vol. 143, no. 1, pp. 9–15, 2006.
- [12] A. P. Schwab, D. S. Zhu, and M. K. Banks, “Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil,” *Chemosphere*, vol. 72, no. 6, pp. 986–994, 2008.
- [13] C. C. Morse, I. V. Yevdokimov, and T. H. DeLuca, “In Situ extraction of rhizosphere organic compounds from contrasting plant communities,” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, vol. 31, no. 5-6, pp. 725-742, 2000.
- [14] J. Labanowski *et al.*, “Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate,” *Environ. Pollut.*, vol. 152, no. 3, pp. 693–701, 2008.

- [15] Guillen, Méthodes d'analyses complexométriques par triplete, 3^{ème} édition. Darmstadt Allemagne: E. MERCK, 1997.
- [16] S. S. Kety, "The Lead Citrate Complex Ion and Its Rôle in the Physiology and Therapy of Lead Poisoning," *J. Biol. Chem.*, vol. 142, no. 1, pp. 181-192, 1942.
- [17] T. Bakarič, B. Budič, B. Malič, and D. Kušcer, "The influence of pH dependent ion leaching on the processing of lead-zirconate-titanate ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 8, pp. 2295-2302, 2015.
- [18] A. Şakar-Deliormanlı, E. Çelik, and M. Polat, "Solubility and aging of lead magnesium niobate in water," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 1, pp. 503-508, 2009.
- [19] D. Faye, "Détection fluorimétrique en circuit microfluidique des ions Pb^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} en milieu aqueux," Thèse de doctorat, école normale supérieure de cachan, France, 2011.
- [20] M. Kourgiantakis, M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, and A. Salifoglou, "Lead-citrate chemistry. Synthesis, spectroscopic and structural studies of a novel lead(II)-citrate aqueous complex," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 297, no. 1-2, pp. 134-138, 2000.
- [21] C. Ash, V. Tejnecký, L. Borůvka, and O. Drábek, "Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil," *J. Contam. Hydrol.*, vol. 187, pp. 18-30, 2016.
- [22] V. Ettler *et al.*, "Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions-implications for disposal and weathering in soil environments," *Chemosphere*, vol. 57, no. 7, pp. 567-577, 2004.
- [23] J. A. Rother, J. W. Millbank, and I. Thornton, "Effects of heavy-metal additions on ammonification and nitrification in soils contaminated with cadmium, lead and zinc," *Plant Soil*, vol. 69, no. 2, pp. 239-258, 1982.
- [24] I. Goldberg and F. H. Herbstein, "Thiourea coordination complexes of Pb(II) salts. IV. Irregular coordination in bis(thiourea)lead(II) formate monohydrate $Pb(HCOO)_2 \cdot [Sc(NH_2)_2]_2 \cdot H_2O$," *Acta Crystallogr. B*, vol. 29, no. 2, pp. 246-250, 1973.
- [25] L. Schneider, Y. Dong, J. Haverinen, M. Jaakkola, and U. Lassi, "Efficiency of acetic acid and formic acid as a catalyst in catalytical and mechanocatalytical pretreatment of barley straw," *Biomass Bioenergy*, vol. 91, pp. 134-142, 2016.
- [26] M. S. Sonmez and R. V. Kumar, "Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1-2, pp. 53-60, 2009.
- [27] M. S. Sonmez and R. V. Kumar, "Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1-2, pp. 82-86, 2009.
- [28] C. E. Halim, J. A. Scott, H. Natawardaya, R. Amal, D. Beydoun, and G. Low, "Comparison between Acetic Acid and Landfill Leachates for the Leaching of Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) from Cementitious Wastes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 14, pp. 3977-3983, 2004.
- [29] M. O. Andreae, R. J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken, and W. Maenhaut, "Internal mixture of sea salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols," *Science*, vol. 232, no. 4758, pp. 1620-1623, 1986.

- [30] Z. Levin and E. Ganor, "The effects of desert particles on cloud and rain formation in the eastern Mediterranean," in *The impact of Desert dust across the Mediterranean*, Springer, 1996, pp. 77-86.
- [31] S. Trachte, "Matériau, matière d'architecture soutenable: Choix responsable des matériaux de construction, pour une conception globale de l'architecture soutenable". Presses univ. de Louvain, 2012.
- [32] J. J. Berzelius, "*Traité de chimie*". Société Typographique Belge, 1839.
- [33] D. R. Gallus, R. Schmitz, R. Wagner, B. Hoffmann, S. Nowak, "The influence of different conducting salts on the metal dissolution and capacity fading of NCM cathode material," *Electrochimica Acta*, vol. 134, pp. 393–398, 2014.
- [34] D. Müller and S. Heuss-Aßbichler, "Behavior of yttria-stabilized zirconia in the presence of molten salts: Part 1 - Dissolution and recrystallization phenomena," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 14, pp. 3495–3503, 2016.
- [35] J. V. Dubský and A. Okáč, "Influence du voisinage des groupes amino sur la formation des sels d' α -dioximes (oxalène-diamide-dioxime)," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 4, pp. 388–399, 1932.
- [36] W. Wang and W.-X. Wang, "Phase partitioning of trace metals in a contaminated estuary influenced by industrial effluent discharge," *Environ. Pollut.*, vol. 214, pp. 35-44, 2016.
- [37] J. V. Dubský and A. Okáč, "Les sels cuivriques de l'acide quinoléique," *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 3, pp. 465–479, 1931.

Chapitre 3

Dissolution des oxydes de plomb (PbO, PbO₂ et Pb₃O₄) dans différents milieux acides organiques

3.1. INTRODUCTION

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV_A. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$.

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2 et +4. La valence +1 quelquefois signalée (oxyde Pb₂O et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature [1–4] une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : PbO, Pb₃O₄ et PbO₂.

D'après l'étude bibliographique [5–11] il s'avère très utile de s'intéresser à la dissolution de PbO, Pb₃O₄ et PbO₂ en utilisant différents acides organiques dans des conditions variées de: concentration, température et l'ajout d'anions.

3.2. REACTIFS CHIMIQUES UTILISES

Le monoxyde de plomb (*PbO*) (99,9%, Fluka), le minium (*Pb₃O₄*) (99,0 %, Sigma-Aldrich), le dioxyde de plomb (*PbO₂*) (≥ 97,0%, Sigma-Aldrich), sous forme de poudre ont été utilisés.

Les acides organiques utilisés sont : l'acide *acétique* (99,99%, Riedel de Haen), l'acide *citrique* (99,5%, Riedel de Haën), l'acide *malonique* (99%, Sigma-Aldrich), l'acide *malique* (≥98%, Sigma-Aldrich), l'acide *formique* (98%, GPR Rectapur), et l'acide *propionique* (99%, Scharlau). Concernant les sels on a utilisé l'*acétate de sodium* (>99,0%, Sigma Aldrich), le *citrate de sodium* (≥99,0%, Sigma Aldrich) et le *formate de sodium* (>99,0%, Sigma Aldrich).

L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions acides aqueuses.

3.3. MODE OPERATOIRE

La dissolution des oxydes de plomb a été réalisée avec les six acides organiques (formique, acétique, propionique, malonique, malique et citrique), en mettant une masse donnée de solide en poudre ($m_{PbO} = 0,1077g$, $m_{Pb_3O_4} = 0,1103g$ et $m_{PbO_2} = 0,1552g$) dans 250 mL de la solution aqueuse acide de concentration connue. Le Pb^{2+} produit au cours de la dissolution a été dosé par la suite en utilisant un titrage direct par le triplex III en présence du NET (Noir Eriochrome T) comme indicateur coloré.

La dissolution des oxydes a été conduite en faisant varier la **concentration** des six acides organiques cités précédemment, le **volume de la solution** (rapport L/S), l'**ajout de sels** ainsi que la **température**. Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les manipulations où on n'a pas d'agitation est montré sur la figure 3.1. Par contre, pour les expérimentations avec agitation, le dispositif utilisé a été présenté dans le chapitre précédent (voir figure 2.2 (a)).

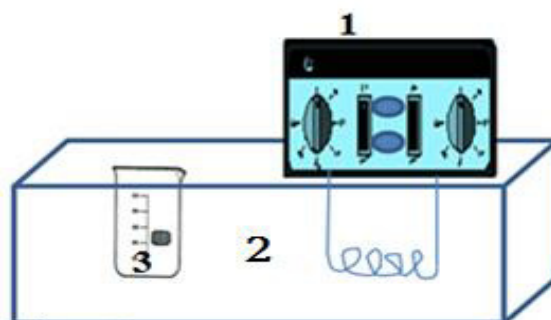


Figure 3.1: Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution du Pb_3O_4 et PbO_2 . 1-Thermoplongeur, 2-Bain marie, 3-Réacteur en verre.

3.4. DISSOLUTION DU MONOXYDE DE PLOMB EN MILIEU ACIDE ORGANIQUE

Cette étude cinétique de la dissolution du monoxyde de plomb (PbO) a été réalisée dans les mêmes conditions que celles fixées avec le plomb métallique en poudre. En effet, il a été fait varier pour chaque acide organique les paramètres étudiés comme suit :

- La concentration en acide entre 0,005 et 0,05M ;
- Le volume de la solution réactionnelle a été fixé à 100, 150, 250 et 250mL ;
- La vitesse d'agitation de la solution variée de 0, 150, 350 et 600tr/min ;
- La température entre 25°C et 50°C avec un pas de 5°C ;
- La masse de l'oxyde en gramme (0,1077 ; 0,2154 ; 0,3231) ;

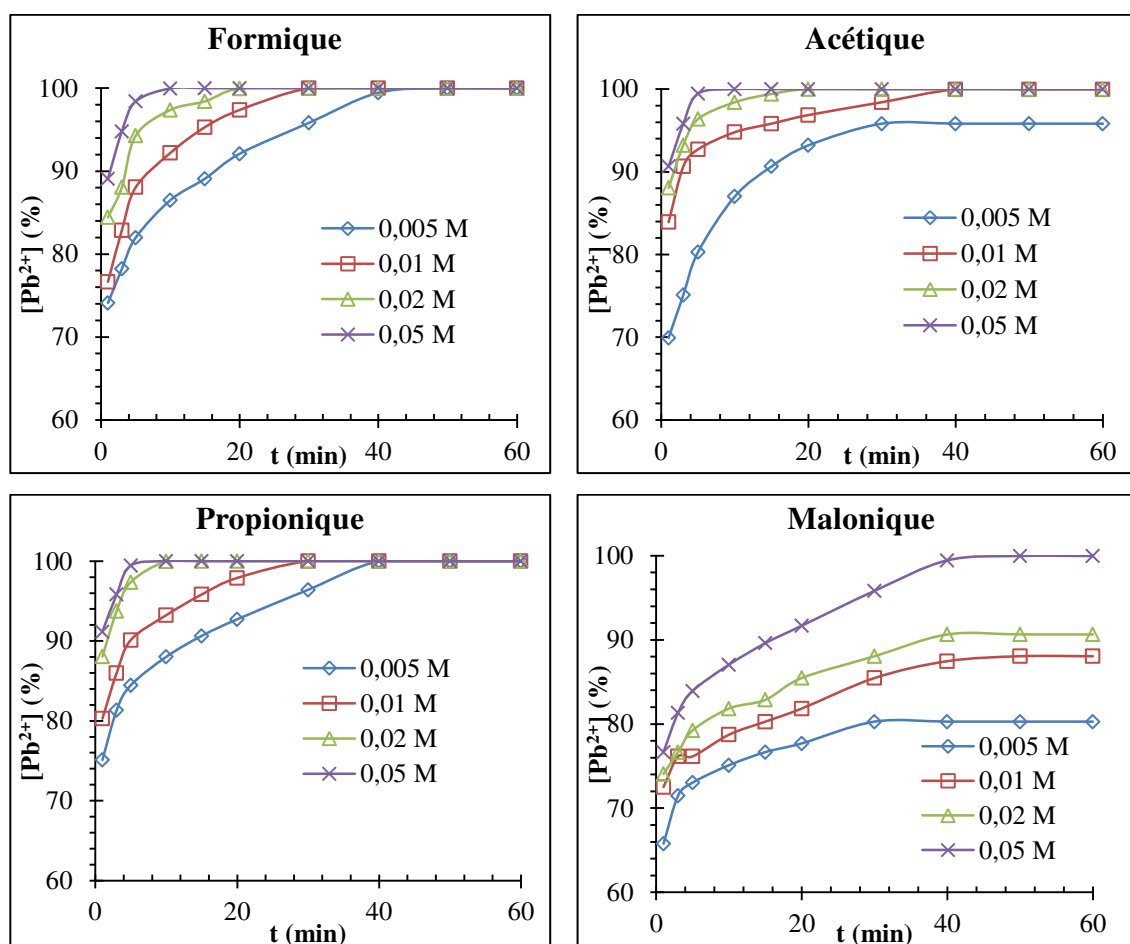
- La force ionique de la solution ayant de sels (formate de sodium, acétate de sodium et citrate de sodium).

3.4.1. Effet de la concentration de l'acide

De même que le plomb métallique, l'effet de la concentration des différents acides organiques (formique, acétique, propionique, malonique, malique et citrique) a été examiné en variant la concentration de la solution, comme indiqué sur les figures, de 0,005M à 0,05M. En milieu acide, la dissolution du monoxyde de plomb se produit selon le schéma réactionnel suivant [12–14]



Le PbO a été mis en contact avec une solution acide à 25 °C et 350 tr/min. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.2.



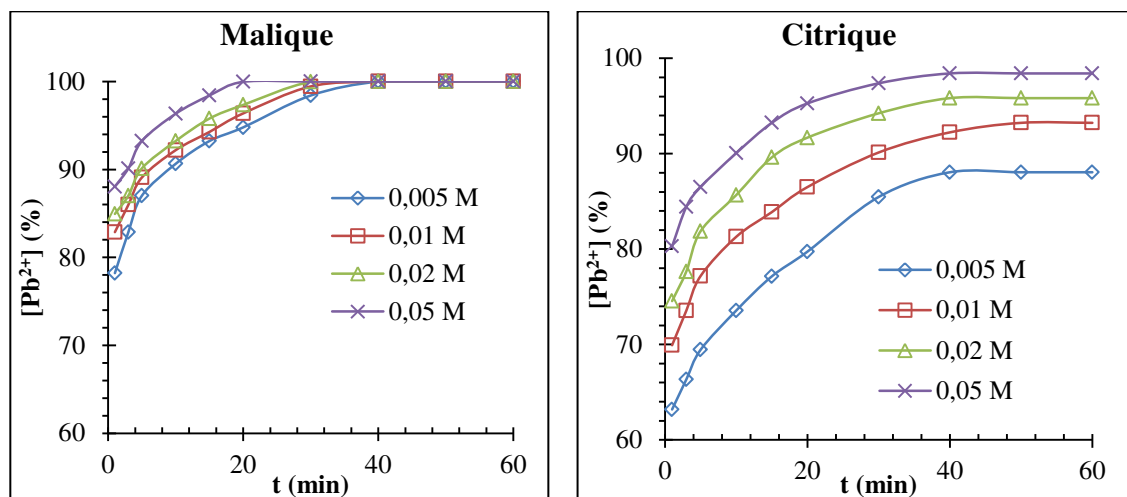


Figure 3.2 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes concentrations des acides ($T = 25^{\circ}C$; $w = 350tr/min$; $m_{PbO} = 0,1077g$; $V_{solution} = 250mL$)

Les résultats montrent que la dissolution de PbO dépend de la nature de l'acide organique. En effet, avec les acides malique, formique et propionique une dissolution totale a été atteinte avec toutes les concentrations testées, mais pour l'acide acétique seules les concentrations élevées permettent ce résultat. En revanche, la dissolution passe de 85,46% après 30min de réaction avec l'acide citrique de 0,005M à 97,38% de taux de dissolution après le même temps de réaction lorsque la concentration en acide citrique est multipliée par 10 soit 0,05M. Ainsi on remarque que c'est l'acide citrique qui a donné des faibles rendements par rapport aux autres acides testés. Ceci est probablement dû à l'adsorption des ligands citrates à la surface qui forment une enveloppe qui empêche l'attaque acide.

3.4.2. Effet du volume de la solution

De même, le volume de la solution a été également varié : 100 mL-150mL-200mL et 250mL et la masse du solide est maintenue constante (0,1077g). Ce qui conduit à l'augmentation du rapport L/S. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant (350tr/min et $25^{\circ}C$). Les résultats sont montrés sur la figure 3.3.

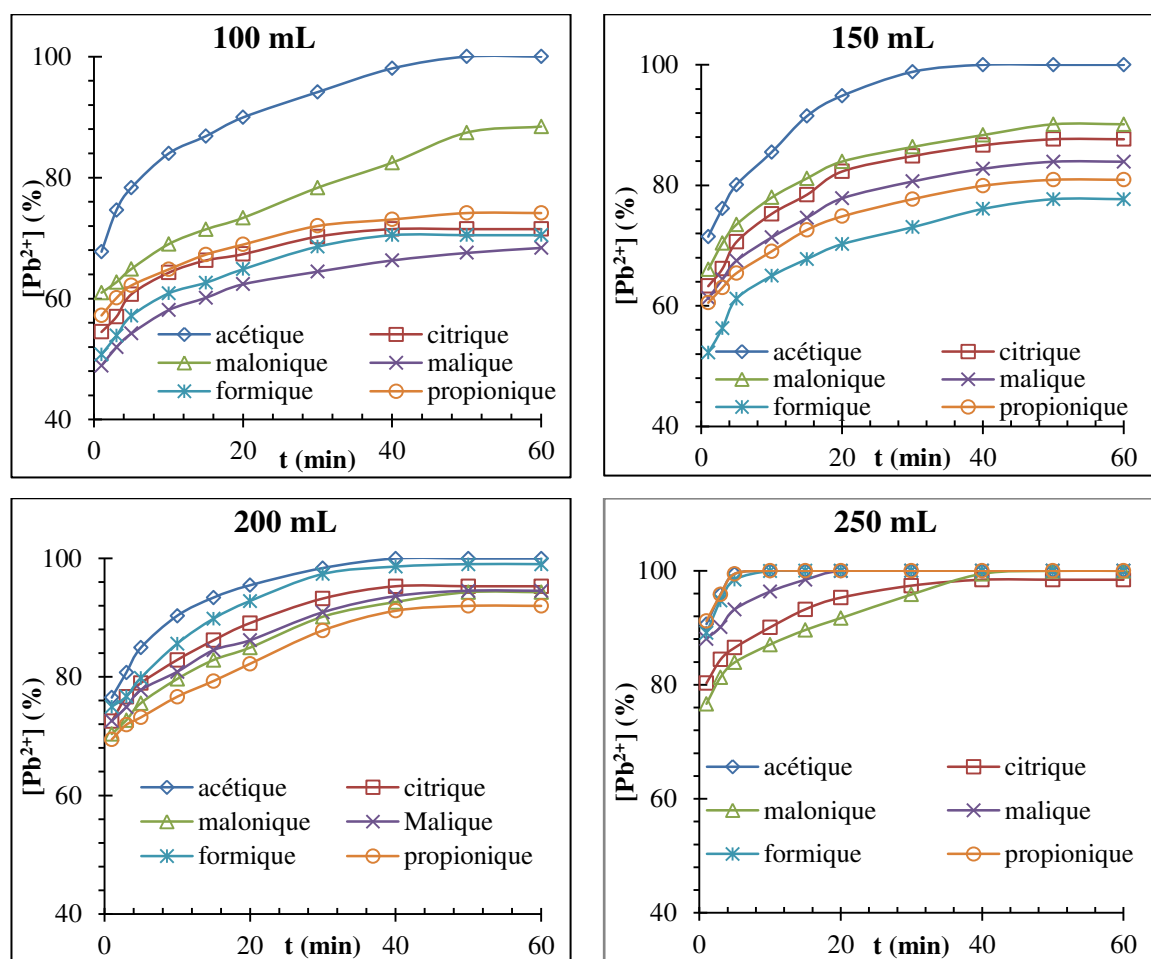


Figure 3.3 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différents volume de solution ($T = 25^{\circ}C$; $w = 350tr/min$; $m_{PbO} = 0,1077g$; $C_{acide} = 0,05M$)

L'amélioration du rendement avec l'augmentation du volume de la solution acide n'est pas remarquable avec l'acide acétique contrairement aux autres acides. En effet, à titre indicatif, le temps de la dissolution totale passe de 45min lorsque le volume de la solution d'acide acétique est 100mL à 5 min lorsque le volume de la solution est multiplié par 2,5 soit 250mL. En variant le rapport volumique liquide/ solide noté L/S, l'attaque de PbO ne garde pas le même ordre d'efficacité des acides où on trouve la faible dissolution est réalisée par l'acide malique pour un volume de solution réactionnelle égale à 100mL et par l'acide formique pour le volume 150 mL. Au-delà de ce volume c'est l'acide formique et malonique qui ont donnés des faibles rendements avec des rapport L/S de 2 et 2,5L/g respectivement.

3.4.3. Effet de la vitesse d'agitation

Un volume de 250mL de la solution acide à 0,05M est ajouté à une masse de 0,1077g du PbO . La turbulence du milieu est réalisée grâce à un agitateur mécanique (Janke & Kunkel,

RW20). La tige d'agitation utilisée est un propulseur à quatre lames inclinées à 45° , de 5cm de diamètre. La vitesse d'agitation a été variée entre zéro et 600 tours par minute et en maintenant les autres paramètres constants.

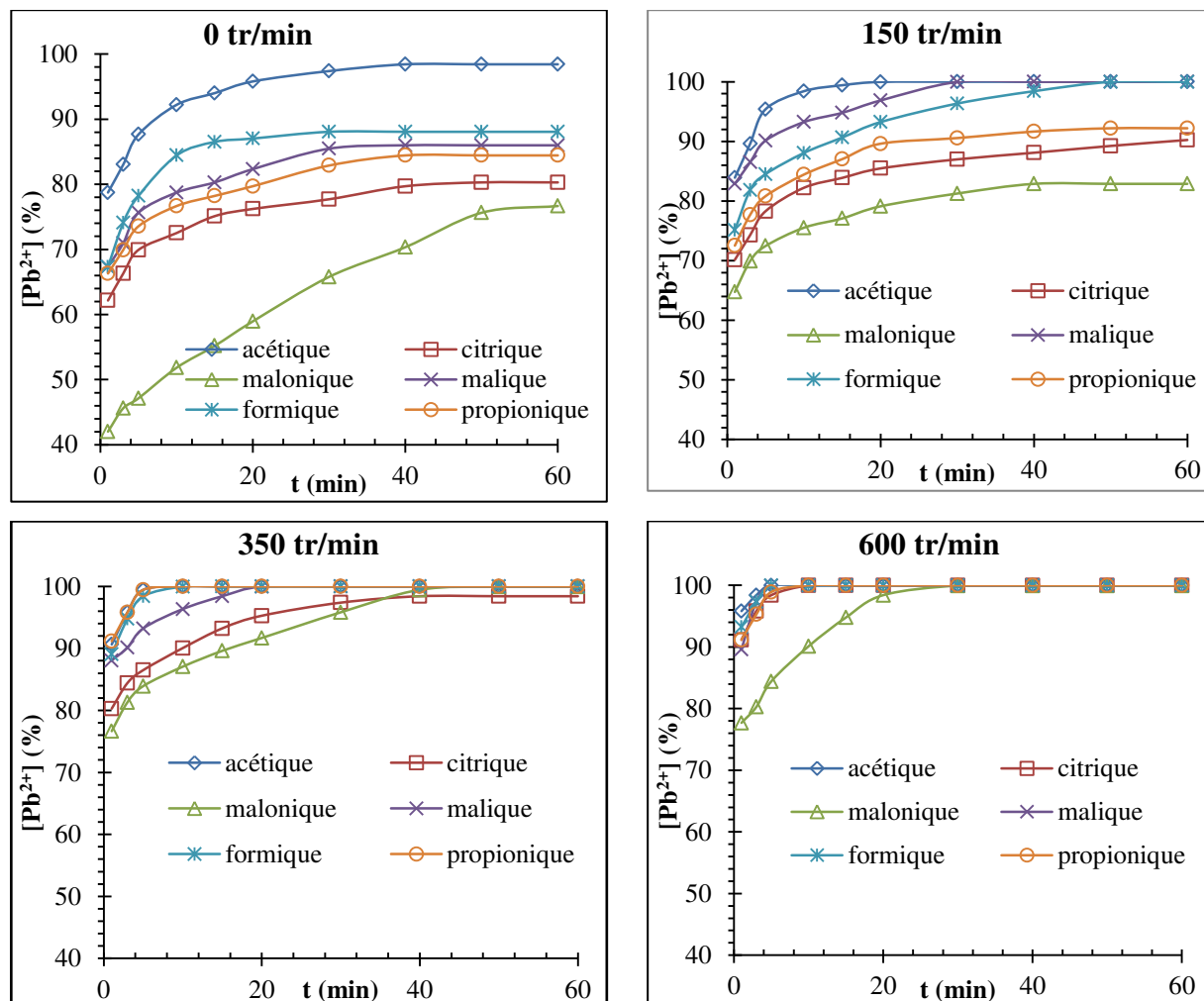


Figure 3.4 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation ($T = 25^\circ C$; $C_{acide} = 0,05M$; $m_{PbO} = 0,1077g$; $V_{solution} = 250mL$)

Les résultats obtenus présentés sur la figure 3.4, indiquent que l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore la dissolution de l'oxyde de plomb (PbO). Il a été observé qu'en absence d'agitation la dissolution du PbO avec les six acides testés peut avoir lieu. Il a été aussi remarqué qu'avec la vitesse 600tr/min une attaque très rapide a été atteinte où une dissolution totale a été obtenue après 5min de réaction avec les acides acétique, malique, malonique, formique et propionique. On note que l'effet de la vitesse d'agitation n'influence pas beaucoup la réaction au-delà de 150tr/min, donc, on retient la vitesse de 350tr/min pour le reste des essais.

3.4.4. Effet de la température

Le comportement de PbO en fonction de la température présente divers aspects. Il est connu en pratique que l'ajout de petite quantité de PbO permet de transformer le verre en cristal à la suite d'une fusion à 1320°C [1]. En ce qui concerne cette étude, l'influence de la température sur la dissolution du PbO en présence d'acides organiques permet d'obtenir des données cinétiques sur la transformation qui peuvent nous renseigner sur le mécanisme réactionnel. A cet effet, la température de réaction a été variée entre l'ambiante et 50°C, et en maintenant les autres paramètres constants.

Etant donné, la rapidité constatée en utilisant une concentration $5 \cdot 10^{-2}M$, celle-ci a été diluée 10 fois pour permettre de mieux suivre la cinétique.

Les résultats obtenus avec les différents acides en prenant les concentrations 0,05M et 0,005M sont présentés respectivement sur les figures 3.5 et 3.6.

3.4.4.1. Pour la concentration 0,05M

Les résultats montrés sur la figure 3.5 indiquent que l'augmentation de la température améliore la dissolution du PbO. En effet, avec les acides malique et malonique un taux de 100% est atteint quelle que soit la température, où le temps de la dissolution totale diminue en augmentant la température [15]. Effectivement, il passe de 45min à 25°C à 20min à 50°C avec l'acide malonique. Par ailleurs, en présence de l'acide malique un taux de 100% a été obtenu après 45min de contact à 25°C. Cette durée a baissée jusqu'à 15 min à 50°C.

De même, la température a un léger effet accélérateur sur la dissolution du PbO en présence de l'acide citrique ; car, on atteint 97,38% après 30 min à 25°C et 100% à 50°C après le même temps de réaction. Ce résultat peut être expliqué par la formation de complexes stables qui contiennent des longues chaînes [16].

En revanche dans le cas des acides acétique, formique et propionique la température n'a pas d'effet notable sur la dissolution de l'oxyde PbO où un taux de 100% est atteint très rapidement, ce qui est en accord avec la littérature [16, 17].

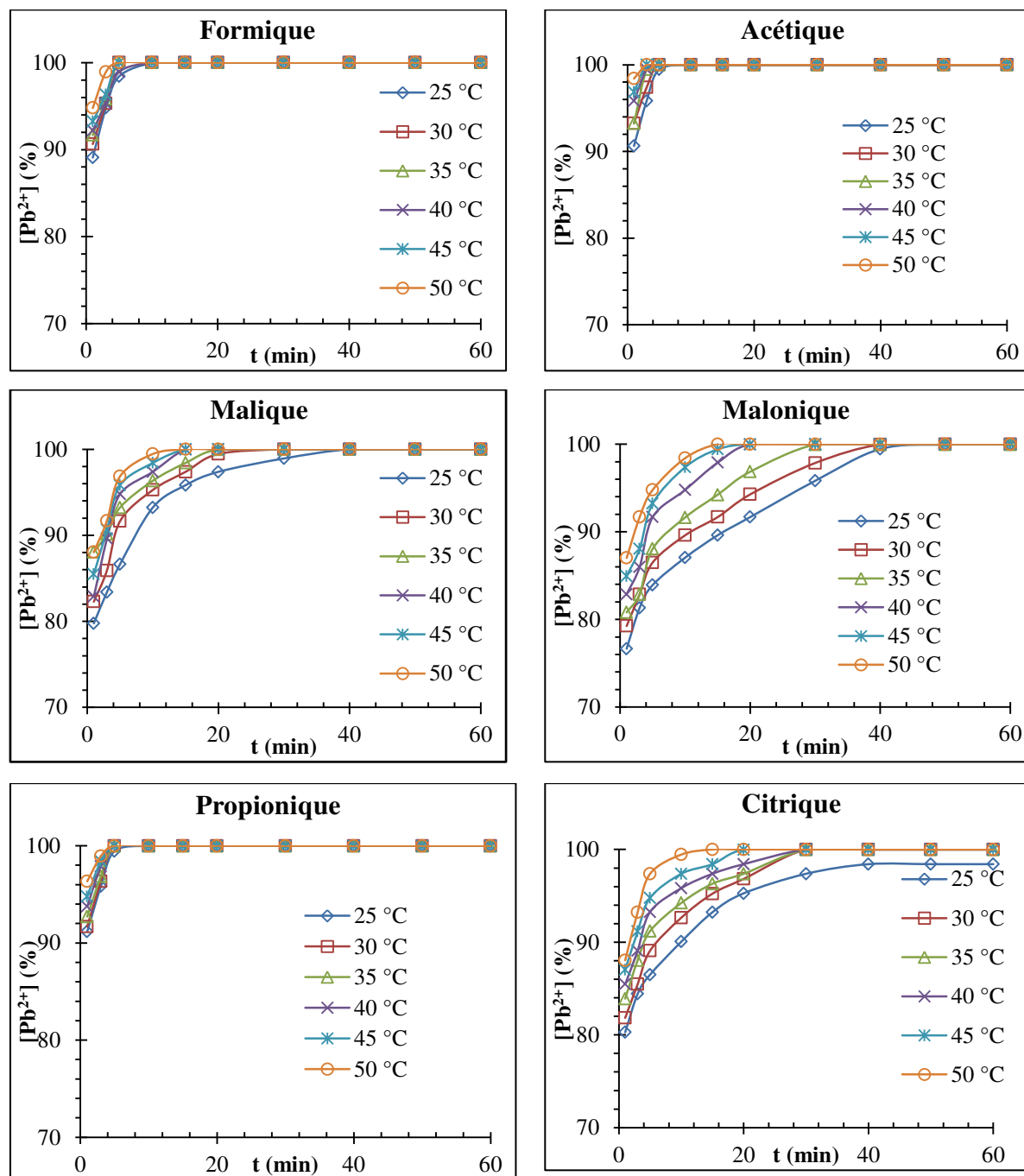


Figure 3.5 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes valeurs de température ($w = 350tr/min$; $C_{acide} = 0,05M$; $m_{PbO} = 0,1077g$; $V_{solution} = 250mL$)

3.4.4.2. Pour la concentration 0,005M

L'augmentation de la dissolution de l'oxyde de plomb en présence de l'acide acétique augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à la valeur 50°C. En effet, 95,82% et 100% ont été obtenus à 25°C et 50°C respectivement après 30min de contact.

Une dissolution rapide a été constatée avec les acides malique, formique et propionique où un taux de 100% a été obtenu après 35min de contact à 25°C. Ce temps a été

réduit jusqu'à 15min à 50°C. Cependant, un effet accélérateur a été trouvé avec les acides citrique et malonique où le taux passe de 86,50 % avec la température 25°C à 93,23% avec 50°C et de 76,66% avec 25°C à 89,61% avec 50°C respectivement.

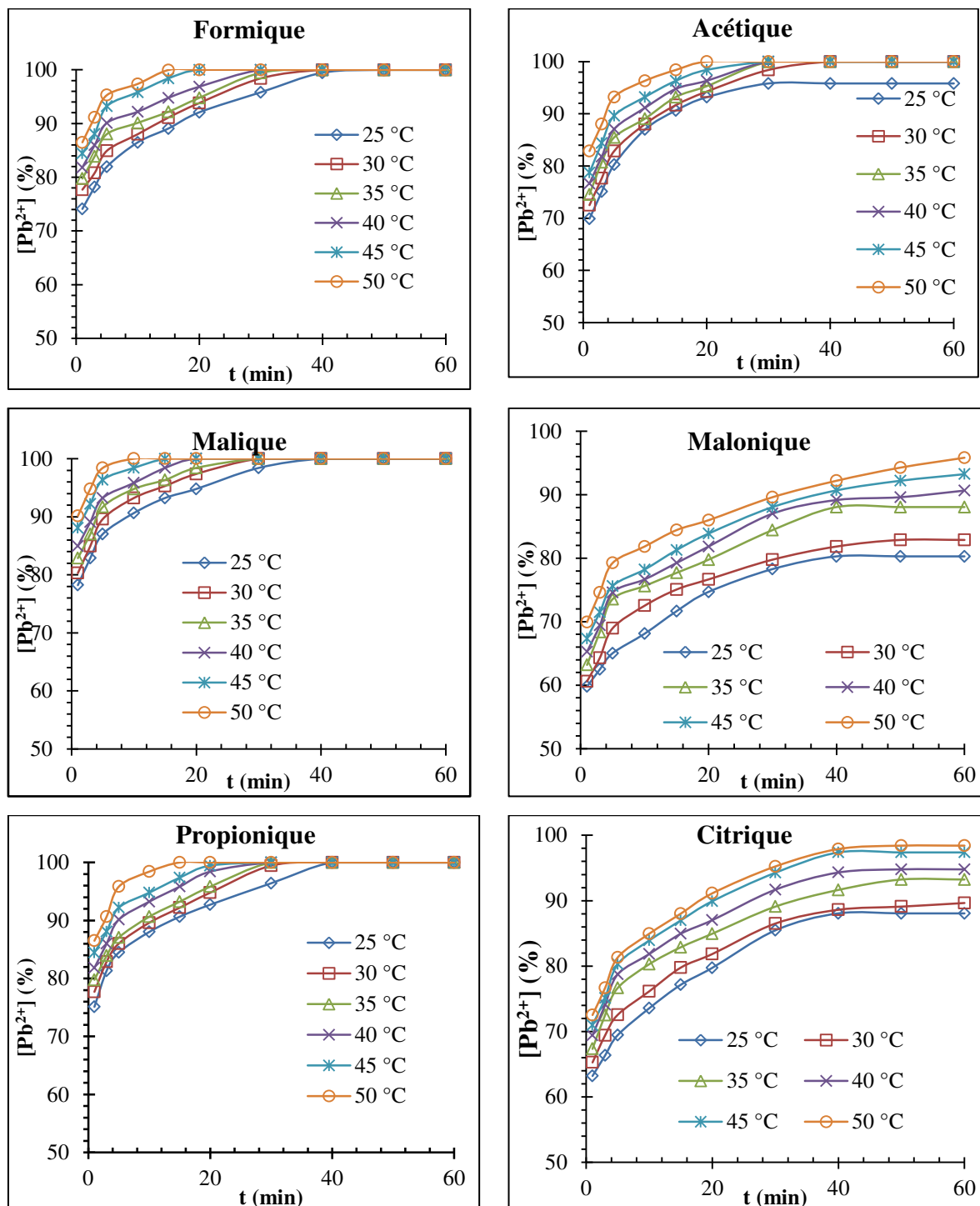
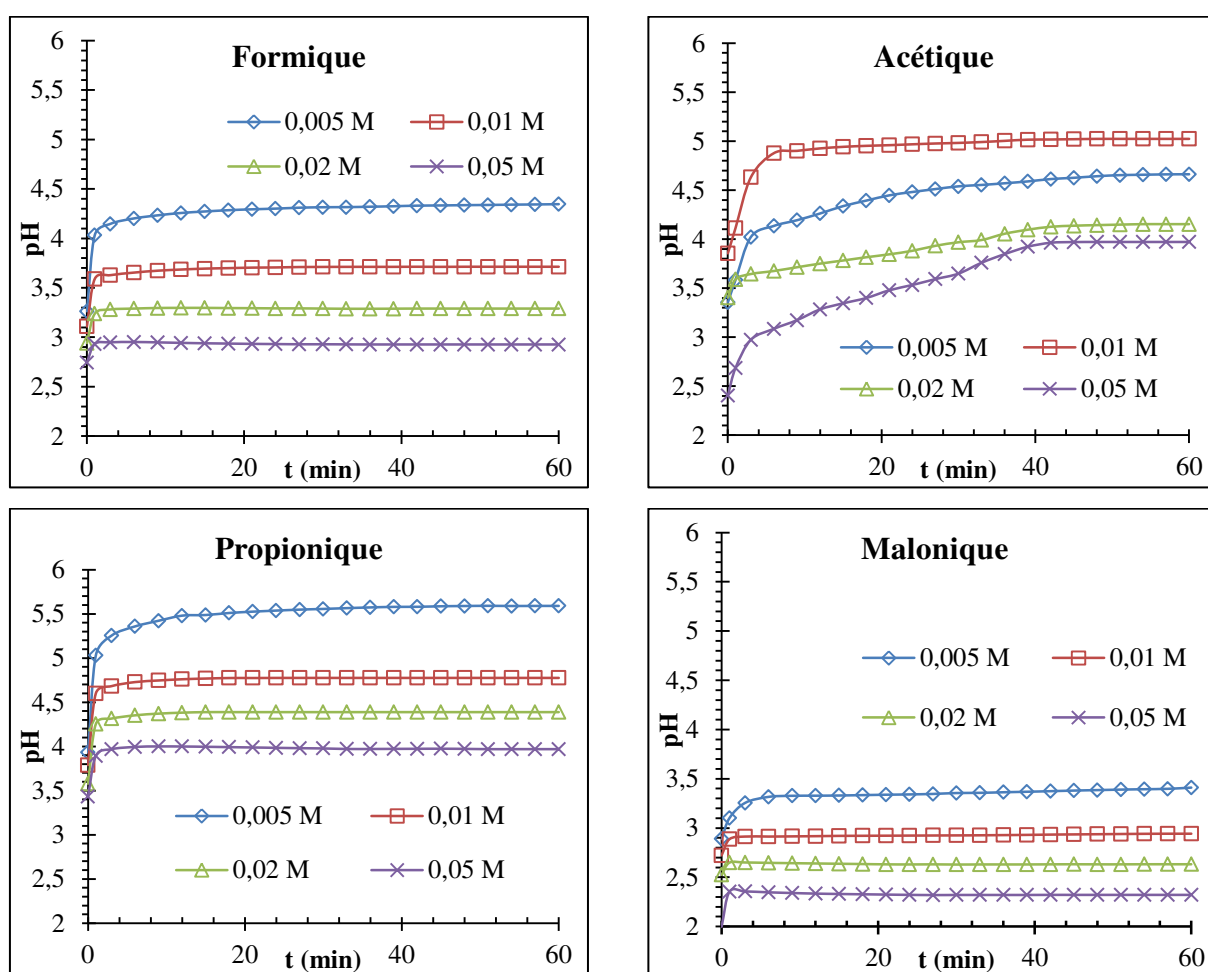


Figure 3.6 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes valeurs de température ($w = 350tr/min$; $C_{acide} = 0,005M$; $m_{PbO} = 0,1077g$; $V_{solution} = 250mL$)

3.4.5. Suivi du pH

Afin de mieux cerner le comportement de l'oxyde de plomb (PbO) au cours de sa dissolution par les six acides organiques testés, la variation du pH de la solution réactionnelle a été suivie à la température de $25^\circ C$ et sous une agitation égale à 350tr/min. Les résultats sont montrés sur la figure 3.7.

Les résultats montrent que les valeurs de pH se stabilisent rapidement quelques minutes après le début de la réaction (tableau 3.1) tandis que la dissolution progresse. Ce qui suggère un changement de mécanisme de réaction. En effet, l'agent H^+ intervient plutôt en cinétique initiale.



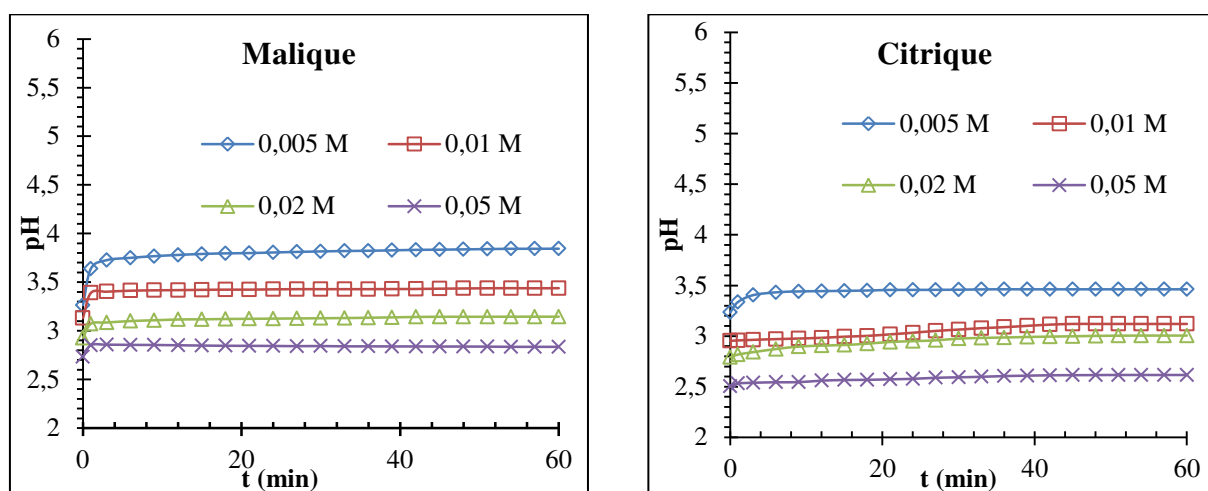


Figure 3.7 : Variation du pH au cours de la dissolution du PbO par les six acides organiques ($V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$; $T = 25^{\circ}\text{C}$; $w = 350\text{tr/min}$; $m_{\text{PbO}} = 0,1077\text{g}$).

Tableau 3.1 : Tableau récapitulatif des valeurs du pH pour les différents acides dans la dissolution du PbO

t (min)	Acétique				Citrique				Malique				Malonique				Formique				Propionique			
	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,05 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,05 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,05 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,05 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,05 M	0,005 M	0,01 M	0,02 M	0,05 M
0	3,934	3,855	3,403	2,403	3,233	2,953	2,791	2,503	3,263	3,130	2,927	2,731	2,888	2,722	2,525	2,305	3,263	3,109	2,941	2,745	3,933	3,788	3,578	3,433
1	5,124	4,113	3,589	2,685	3,335	2,957	2,817	2,532	3,638	3,389	3,072	2,852	3,100	2,886	2,648	2,352	4,033	3,590	3,238	2,932	5,030	4,600	4,253	3,893
5	7,263	4,822	3,662	2,832	3,425	2,967	2,863	2,542	3,744	3,409	3,096	2,856	3,305	2,913	2,647	2,349	4,186	3,647	3,288	2,952	5,330	4,717	4,345	3,989

Des essais supplémentaires pour une concentration plus diluée en acides testés (10^{-4} M) ont donné une formation d'un précipité blanc avec les acides propionique, formique et acétique.

Ce fait peut être attribué à la formation progressive de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ au fur et à mesure que le pH de la solution augmente et plus particulièrement à pH supérieur à 7 (figure 3.8).

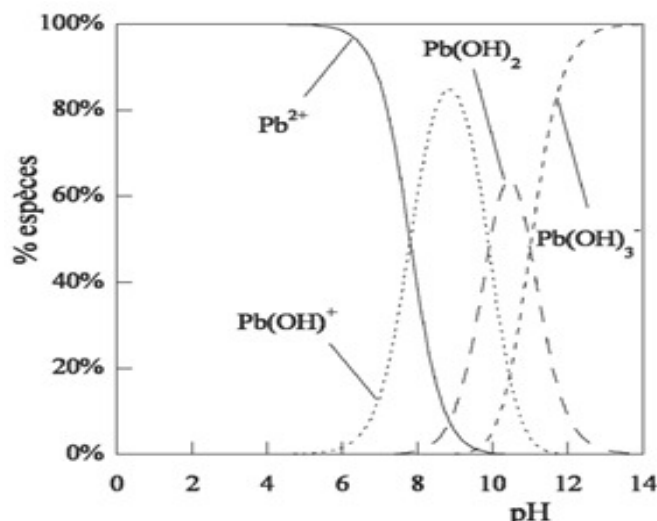


Figure 3.8 : Diagramme de prédominance du plomb à $C = 10^{-4}M$ en fonction du pH [18].

En se référant à la valeur de produit de solubilité de $Pb(OH)_2$ de $1,2 \cdot 10^{-15}$, Pb^{2+} est négligeable dans ces conditions, vu que les pH de formation de $Pb(OH)_2$ sont estimés respectivement à 6,75 et 8,54 [18]. Pour cela, une dissolution du PbO avec les six acides organiques a été effectuée à pH inférieur à 6,50.

Aussi, les trois valeurs de pH qui ont été choisies sont 3,6 ; 4,0 et 5,00. En effet, ces valeurs de pH ont été tamponnées en utilisant une solution tampon d'acétate (pH de 3,6 à 5,6) composée d'acide acétique et d'acétate de sodium en quantité équimolaires. Il faut noter que quel que soit l'acide étudié on obtient toujours les mêmes résultats (figure 3.9). Dans ce cas-là on peut dire que la nature d'acide n'influe pas sur la dissolution de l'oxyde mais c'est le pH du milieu. Donc, c'est l'ion H_3O^+ qui est le réactif agissant en début de réaction.

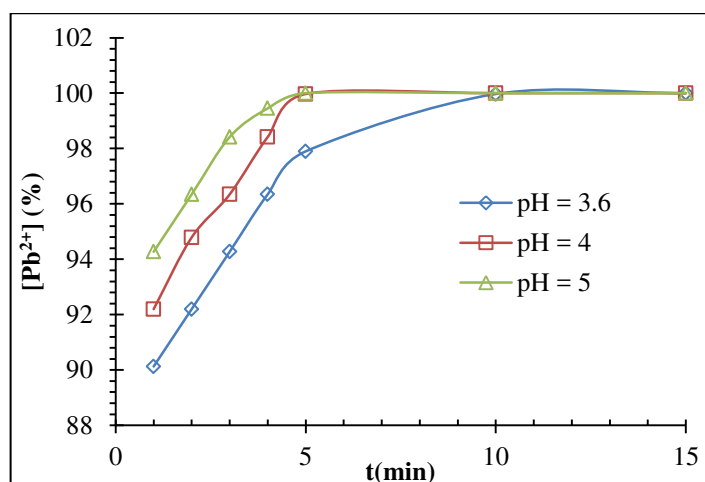


Figure 3.9 : Evolution de la dissolution du PbO en fonction du temps pour différentes valeurs de pH de l'acide citrique ($T = 25\text{ }^{\circ}C$; $C_{acide} = 0,05M$; $m_{PbO} = 0,1077g$; $V_{solution} = 250mL$; $w = 350tr/min$)

En diminuant le pH de la solution de 5 à 3,6, le temps nécessaire pour établir une dissolution totale diminue de 10 min à 5min.

3.4.6. Effet de l'ajout de sels

De même qu'avec le plomb métallique, l'ajout des trois sels (acétate, citrate et formate de sodium) a été examiné.

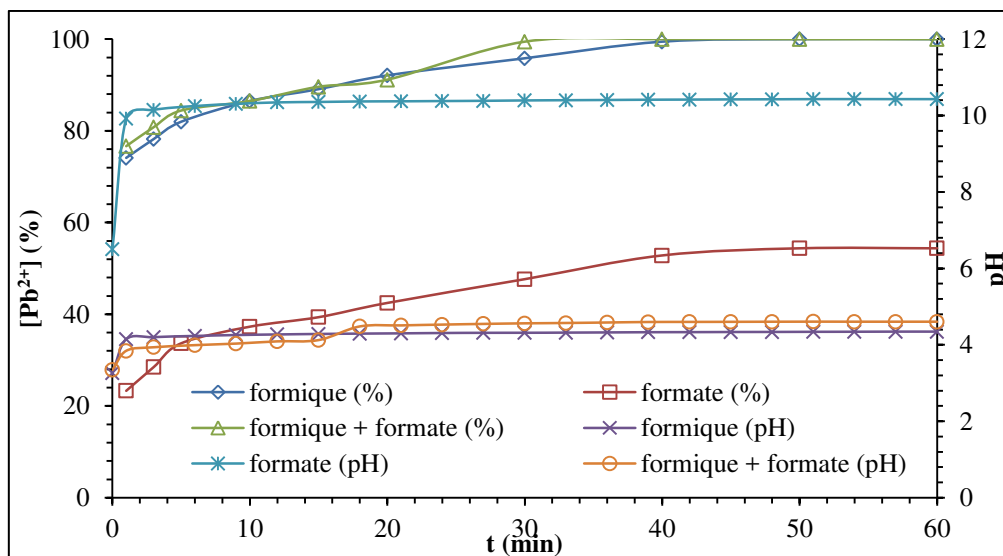


Figure 3.10 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du PbO en fonction du temps dans le milieu formate ($w = 350$ tr/min, $m_{Pb} = 0,1077$ g, $V_{solution} = 250$ mL, $C_{acide} = 0,005$ M, $C_{sel} = 0,005$ M).

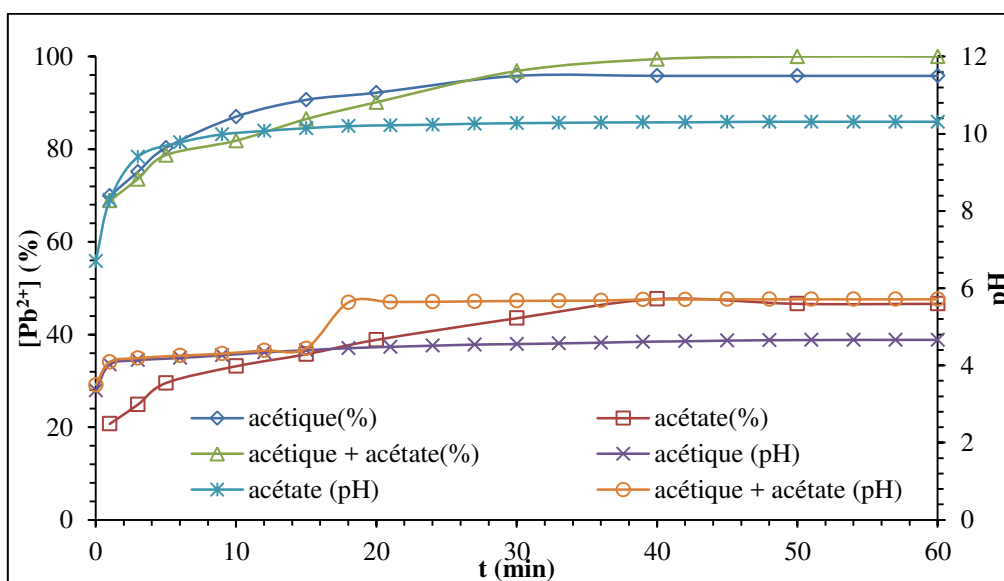


Figure 3.11 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du PbO en fonction du temps dans le milieu acétate ($w = 350$ tr/min, $m_{Pb} = 0,1077$ g, $V_{solution} = 250$ mL, $C_{acide} = 0,005$ M, $C_{sel} = 0,005$ M).

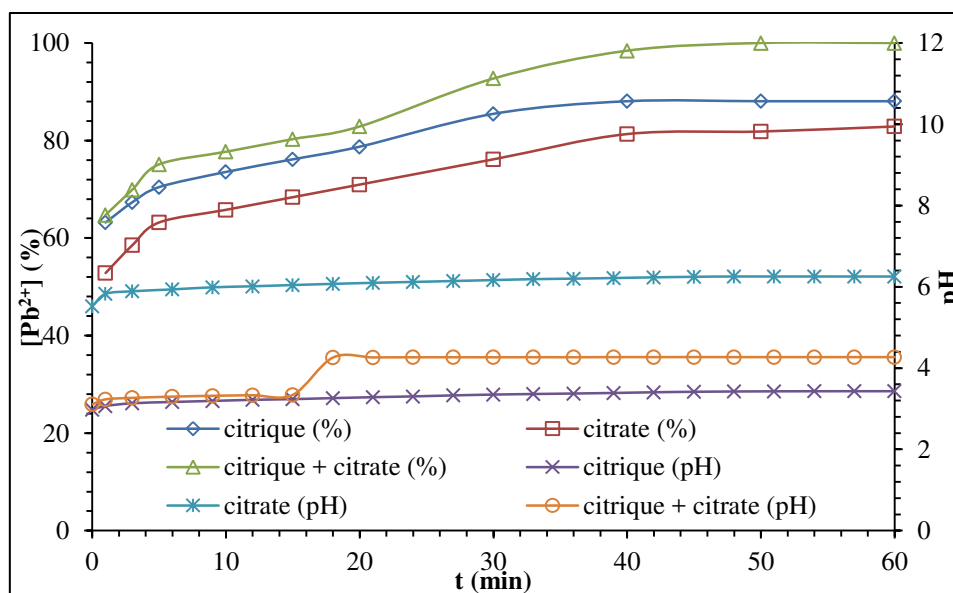


Figure 3.12 : Evolution de la dissolution et suivi du pH au cours de la dissolution du PbO en fonction du temps dans le milieu citrate ($w = 350\text{tr/min}$, $m_{Pb} = 0,1077\text{g}$, $V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$, $C_{\text{acide}} = 0,005\text{ M}$, $C_{\text{sel}} = 0,005\text{M}$).

Il ressort que l'ajout du sel contenant le ligand correspondant à l'acide organique influence la dissolution du PbO . De plus on constate que l'action du citrate est plus importante que celles du formate et de l'acétate.

L'ajout des citrates a fortement accéléré la dissolution. En effet la totalité de la masse a été dissoute après 25min de l'ajout (45min). Cependant, dans le cas de l'ajout des formates l'évolution est peu significative, le taux de dissolution varie de 94,27 à 97,38%. En revanche, l'acétate ne semble pas avoir un grand effet puisque on atteint presque le même taux. Ceci nous renseigne sur le fait que la dissolution est principalement due à l'action du proton avec la surface du solide contrairement au citrate.

On note que dans ces conditions de dissolution l'ajout des ions acétates, citrates et formates à la vingtième minute (20 min) a marqué une augmentation notable dans les valeurs du pH de la solution. Ceci est probablement dû à la consommation des ions H^+ libéré par l'acide et à la formation des ions OH^- au cours de la dissolution de PbO .

3.4.8. Effet de la masse

Afin d'étudier l'effet de la masse du solide sur la dissolution du monoxyde. Différentes masses de PbO ont été testées (0,1077g ; 0,2154g ; 0,3231g) à la température 25°C . Le volume de la solution ainsi que la concentration de l'acide sont fixés respectivement à 250mL et 0,005M.

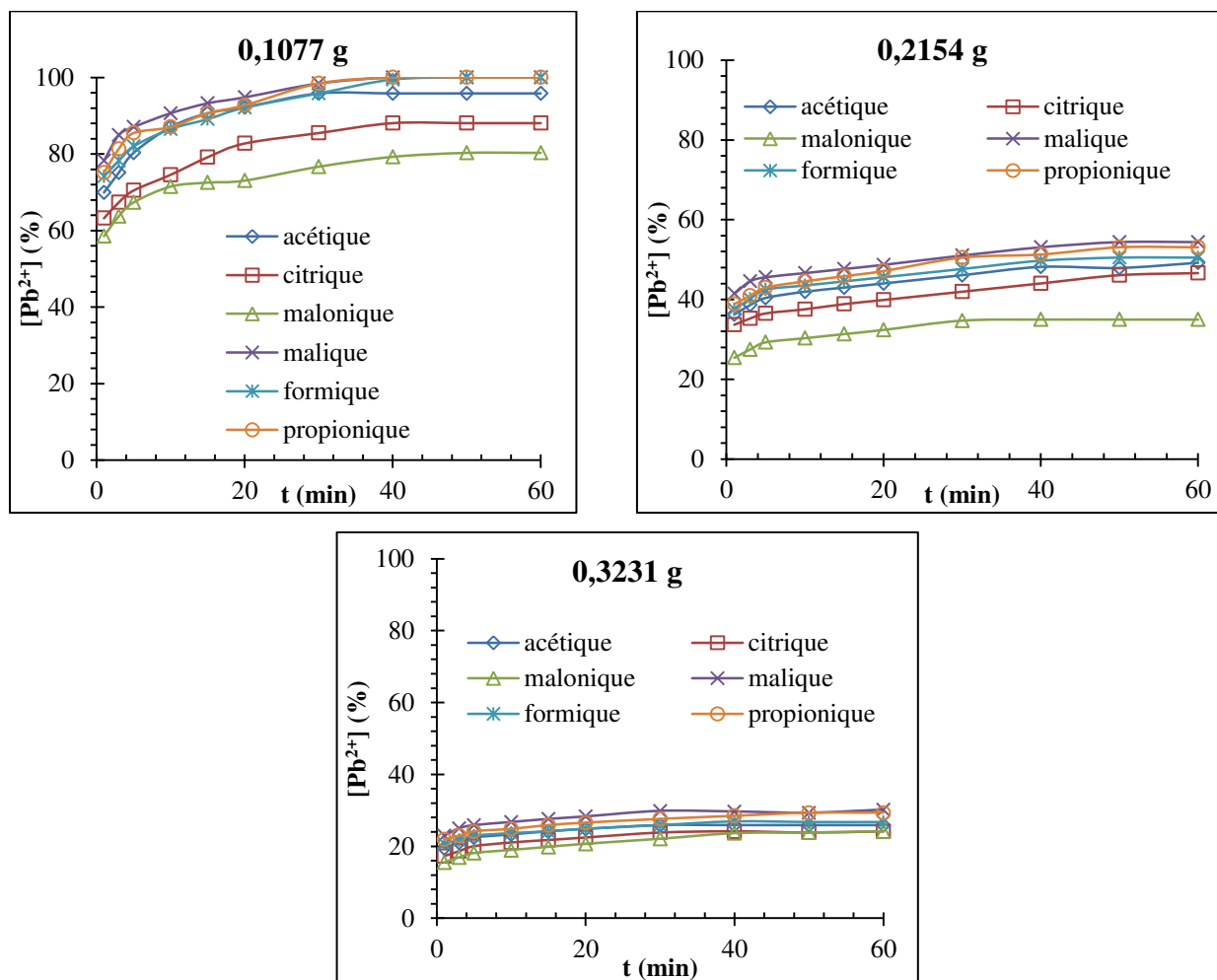


Figure 3.13 : Etude de l'évolution du PbO en fonction de temps à différents milieux d'acides en variant les masses du polluant (PbO).

Les résultats montrent que la dissolution du PbO diminue lorsque la masse augmente. En effet, la moitié (de 0,2154g) de l'oxyde PbO a été dissoute après 50 min avec les acides malique, formique et propionique, alors qu'il n'a fallu que 35 min pour dissoudre la totalité des 0,1077g de PbO (la faible masse) dans les mêmes conditions opératoires et avec les même acides.

3.4.9. Etude comparative entre Pb et PbO

Dans le but de ressortir avec une idée claire sur l'efficacité de la dissolution de Pb et PbO , en milieux agité et non agité, il a été procédé à la comparaison des résultats obtenus pour les deux solides avec chaque acide. La vitesse d'agitation a été fixée à 350tr/min, et les autres conditions sont maintenues constantes. Les résultats obtenus sont regroupés sur les courbes des figures 3.14 et 3.15 correspondant au milieu non agité et agité respectivement.

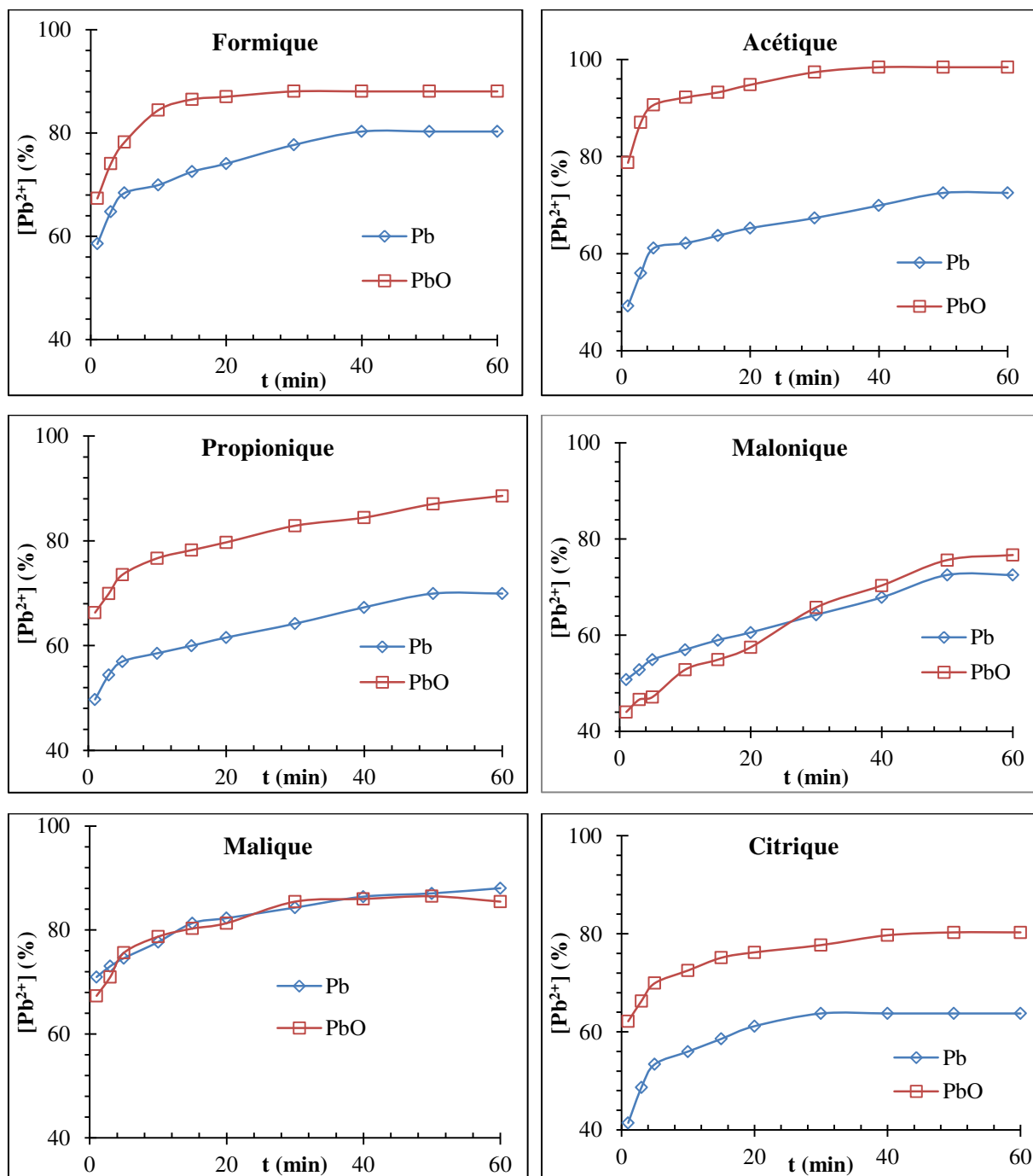


Figure 3.14 : Evolution de la dissolution du Pb et PbO en fonction du temps dans différents milieux acides organiques ($C_{acide}=0,05M$; $V_{solution}=250mL$; $w=0$ tr/min ; $m_{Pb}=0,1g$; $m_{PbO}=0,1077g$; $T=25^{\circ}C$)

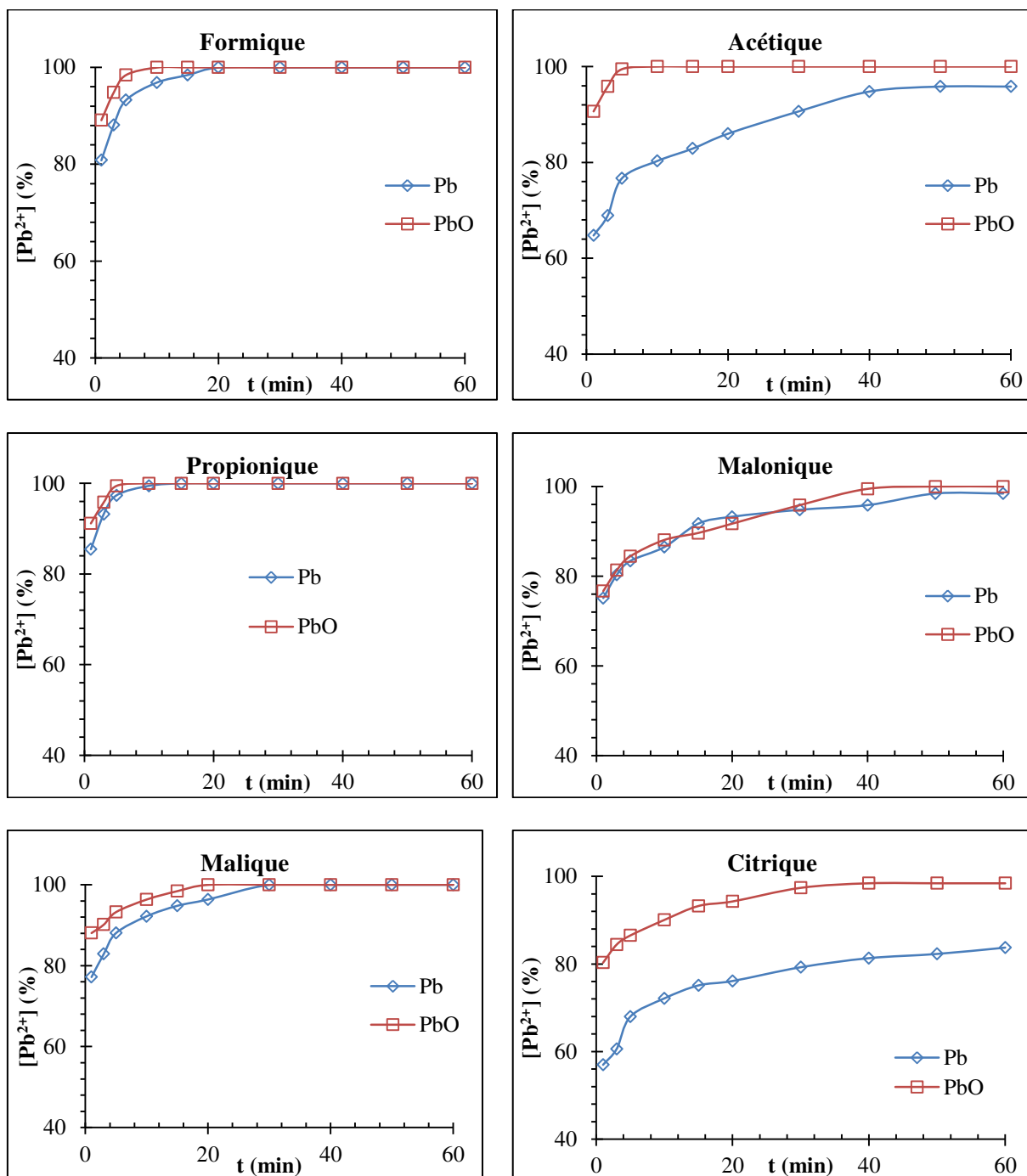


Figure 3.15 : Evolution de la dissolution du Pb et PbO en fonction du temps dans différents milieux acides organiques ($C_{acide}=0,05M$; $V_{solution}=250mL$; $w=350tr/min$; $m_{Pb}=0,1g$; $m_{PbO}=0,1077g$; $T=25^{\circ}C$)

Il en ressort que dans ces conditions, et en milieu non agité, la dissolution du PbO en présence des acides formique, acétique, propionique et citrique est plus importante que celle du Pb métallique en poudre. En revanche, les acides malique et malonique, en milieu non agité, donnent pratiquement le même rendement avec Pb et PbO

Par ailleurs, en milieu agité à 350 tr/min, il a été trouvé qu'en présence des acides formique, propionique, malonique et malique le rendement de la dissolution de Pb et PbO est

très comparable durant toute la durée de réaction. En revanche, avec l'acide acétique, il a été constaté que la dissolution de PbO est plus importante en début de réaction, et après 30 minutes environ le même comportement est obtenu avec les deux solides. D'un autre côté, avec l'acide citrique, on remarque que la dissolution de PbO est toujours plus grande que celle de Pb en poudre.

3.5. ETUDE DE LA DISSOLUTION DE PbO₂ ET Pb₃O₄ EN MILIEU ACIDE ORGANIQUE NON AGITE

Afin de se rapprocher de la réalité, il a été choisi de réaliser des essais sans agitation. En effet, il est clair que dans les décharges les déchets métalliques entrent en contact avec les composés organiques à la suite de la fermentation des déchets organiques.

Etant donné que les poudres fines présentent des difficultés pour le dosage à cause de la turbidité de la solution. Il a été fait recours au grossissement des particules qui se décantent plus rapidement. Ce grossissement a été entrepris en utilisant une pastilleuse de type SHIMADZU. En effet, les pastilles obtenues subissent un tamisage pour retenir celles de diamètre supérieur à 100 µm.

A l'échelle de laboratoire l'attaque Pb₃O₄ et PbO₂ avec les six (06) acides organiques a été étudiée en absence d'agitation. L'effet de la *concentration*, du *volume*, de la *température*, de *l'ajout de sels* ainsi que le *mélange des acides* sont les paramètres considérés.

La dissolution des deux oxydes étudiés aboutit à la formation du cation Pb²⁺.

3.5.1. Effet de la concentration

L'étude de l'effet de la concentration initiale de l'acide a été réalisée en testant deux (02) valeurs qui sont 0,005 et 0,05M sous les conditions opératoires suivantes : 0tr/min, 25°C en utilisant un volume de la solution d'acide égal à 250mL. Les résultats sont montrés sur les figures 3.16 et 3.17.

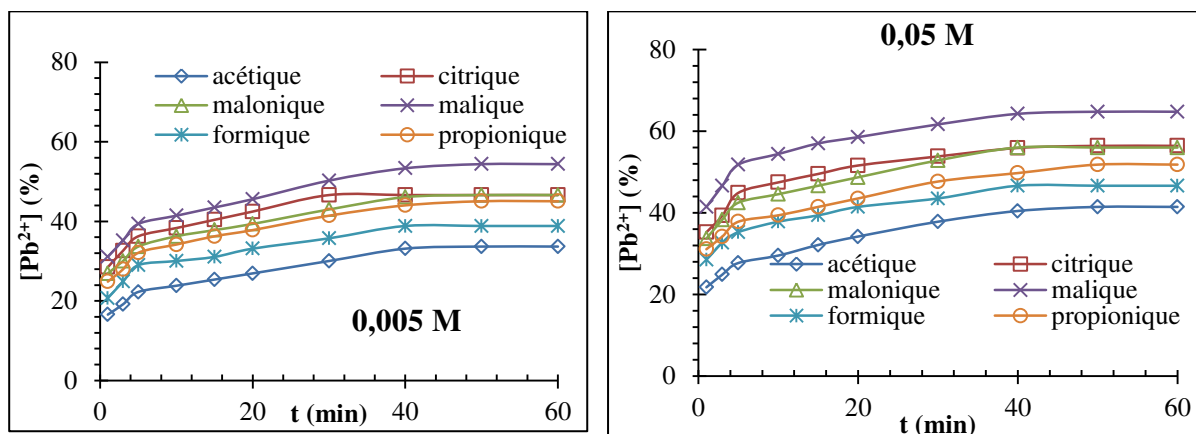


Figure 3.16 : Evolution de la dissolution du Pb_3O_4 en fonction du temps pour différentes concentrations des acides ($V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$; $w = 0\text{tr/min}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{Pb_3O_4} = 0,1103\text{g}$).

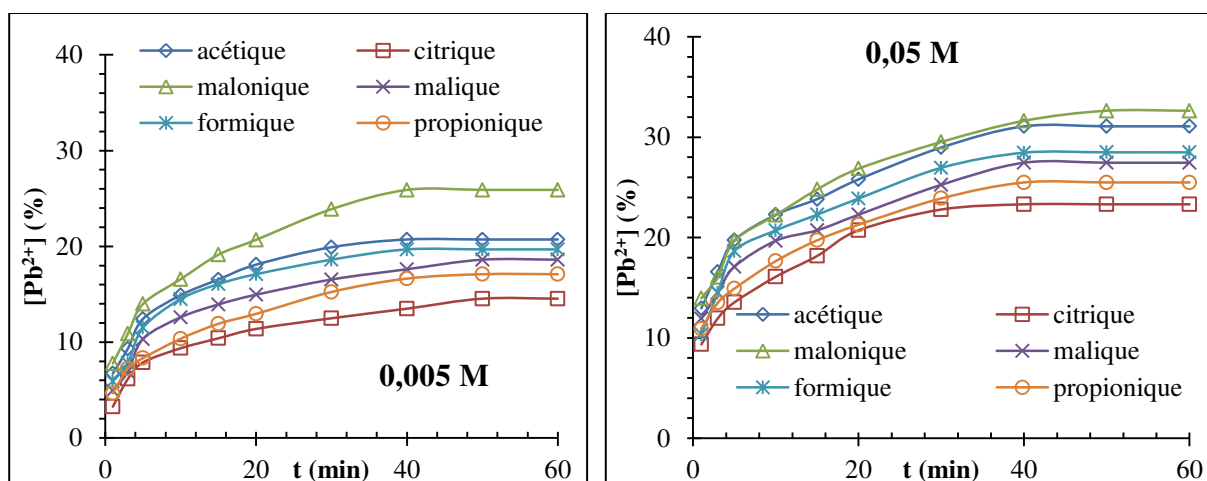


Figure 3.17 : Dissolution du PbO_2 en présence des acides organiques. ($V_{\text{solution}} = 2,5\text{ L/g}$; $w = 0\text{ tr/min}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{PbO_2} = 0,1152\text{g}$).

Les résultats montrent que chaque oxyde se comporte différemment avec les acides testés. En effet, dans le cas de PbO_2 un maximum de 25,90% est obtenu avec l'acide malonique après 60min de contact. Alors que pour le Pb_3O_4 , le meilleur rendement (54,39%) est trouvé avec l'acide malique après le même temps de réaction. Effectivement, l'attaque de l'acide citrique s'avère très faible dans le cas du PbO_2 où on a obtenu un maximum de 15,54% après 60min de contact. Cependant, dans le cas du Pb_3O_4 il a été trouvé que c'est l'acide acétique qui a donné des faibles rendements où on a obtenu que 33,67% après une heure d'attaque.

Il a été aussi constaté que l'augmentation de la concentration dans l'intervalle considéré améliore la dissolution des oxydes testés. En effet, des taux de dissolution importants étaient atteints en augmentant la concentration de 10 fois. Par exemple, dans le cas

du Pb₃O₄, on atteint 64,75% avec l'acide malique, 56,98% avec l'acide malonique et citrique, 51,80% avec l'acide propionique, 41,44% avec l'acide acétique et 46,62% avec l'acide formique et acétique après 60 min de réaction.

Le comportement du PbO₂ avec les acides testés est différent de celui obtenu avec le Pb₃O₄. Il s'avère que le PbO₂ réagit lentement avec les acides organiques testés comparé aux autres oxydes de plomb. En effet, un taux maximum égal à 33,67% est obtenu avec l'acide malonique après une heure de contact. Ceci est peut-être dû à la formation des couches protectrices protégeant l'oxyde de son environnement [16, 19, 20] induisant une diminution de la vitesse de dissolution par les ions H⁺.

Ces résultats sont en accord avec ceux de S. Aquatias et *al* [17] qui ont indiqué que le PbO est dissous plus rapidement que le plomb métallique suivi par le Pb₃O₄ et enfin on trouve le PbO₂. De même, M.S. Sonmez et *al* [16, 20] ont souligné la solubilité du plomb et ses dérivés dans les acides organiques. D'autres résultats similaires ont été rapportés par X. Zhu et *al* [19] qui ont trouvé que le plomb est facilement attaqué par ces acides pour donner des sels solubles contrairement au PbO₂, tandis que, le PbO et Pb₃O₄ sont très solubles surtout dans le milieu acétique. M. Uchida et *al* [21] ont rapporté des résultats semblables lors de la dégradation du plomb et ses dérivés.

3.5.2. Etude de la stabilité et de l'affinité des complexes Métal-Ligand

Les complexes des métaux sont des molécules constituées d'un ou de plusieurs centres métalliques (Ti, Fe, Pb, Ni, etc.) liés à un certain nombre de ligands. Ceux-ci peuvent être des atomes (H, O, Cl, etc.), des fragments moléculaires (CR₃, NR₂, SH, etc.) ou des molécules par ailleurs stables en dehors de toute interaction avec un métal (benzène, acides humiques, acides organique, etc.). Dans cette partie, il a été étudié le comportement du système Pb²⁺-anions organiques en se basant sur l'approche de Scatchard (courbes [MLi]/[L] vs [MLi])[22–24]. En effet, une comparaison de ce type de courbes correspondant aux systèmes Pb²⁺-anions organiques (OA) a été faite à partir des résultats obtenus en prenant soin de maintenir les mêmes conditions expérimentales de titrage.

Un ion métallique peut se lier à un ligand (L) pour former une succession d'équilibres de complexation caractérisés par des constantes de formation (ou de dissociation).



Avec :

[L] : concentration du ligand

[M] : concentration du métal

[ML] : concentration du complexe formé

K₁ : constante de vitesse d'association

K₂ : constante de vitesse de dissociation

$$K_d = \frac{K_2}{K_1} = \frac{1}{K_f} \quad (\text{eq. 3.1})$$

$$K_d = \frac{[L].[M]}{[ML]} = \frac{[L].([ML_{max}] - [ML])}{ML} = \frac{1}{K_f} \quad (\text{eq. 3.2})$$

$$\frac{[ML]}{[L]} = K_f \cdot ([ML_{max}] - [ML]) \quad (\text{eq. 3.3})$$

$$\frac{[ML]}{[L]} = K_f[ML_{max}] - K_f[ML] \quad (\text{eq. 3.4})$$

L'exploitation de l'équation 3.4 a été faite en déterminant la teneur en Pb²⁺, qui correspond à la concentration du complexe [ML]. A partir du graphique obtenu avec chaque acide, on détermine le coefficient K_f qui permet le calcul de K_d.

Les résultats des coefficients de dissociation K_d pour les deux concentrations étudiées sont montrés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Coefficient de dissociation K_d de chaque acide testé à différentes concentrations

	0,005 M		0,05M	
	Pb ₃ O ₄	PbO ₂	Pb ₃ O ₄	PbO ₂
Acétique	1,184 10 ⁻⁴	3,197 10 ⁻⁵	1,906 10 ⁻⁴	8,898 10 ⁻⁵
citrique	2,788 10 ⁻⁴	1,318 10 ⁻⁵	3,895 10 ⁻⁴	5,396 10 ⁻⁵
malonique	2,586 10 ⁻⁴	4,830 10⁻⁵	4,021 10 ⁻⁴	9,74510⁻⁵
Malique	3,525 10⁻⁴	2,059 10 ⁻⁵	5,499 10⁻⁴	7,501 10 ⁻⁵
Formique	1,717 10 ⁻⁴	3,017 10 ⁻⁵	2,772 10 ⁻⁴	7,921 10 ⁻⁵
Propionique	2,331 10 ⁻⁴	2,025 10 ⁻⁵	3,288 10 ⁻⁴	6,659 10 ⁻⁵

D'après les résultats trouvés il a été constaté que les valeurs les plus faibles de coefficient de dissociation K_d correspondent aux acides qui ont une attaque agressive sur la dissolution des oxydes testés. Il a été donné que les complexes les plus stables sont caractérisés par des coefficients de dissociation faibles [25, 26]. Donc, la rapidité de dissolution du solide en présence de certains acides dépend essentiellement de la stabilité des complexes formés.

D'une autre part, si on compare l'attaque du même acide avec les différents oxydes étudiés on trouve que chaque solide à son propre comportement. En effet, on constate que pour chaque concentration, le complexe instable obtenue avec chaque oxyde dépend de la nature de l'acide.

3.5.3. Effet du volume

Le volume de la solution dans laquelle les molécules fluides entrent en contact avec le solide peut jouer un rôle très important dans l'accélération ou le ralentissement des réactions de dissolution. On a réalisé deux séries d'expériences, l'une en faisant varier la concentration en acide et l'autre en maintenant la concentration constante.

En effet, différents volumes de solution réactionnelle ont été testés : 100mL, 150mL, 200mL et 250mL. Ces quatre volumes contiennent le même nombre de mole de l'acide ($1,25 \cdot 10^{-2}$ mol). Ainsi, les solutions préparées étaient à la concentration de 0,125M ; 0,083M ; 0,0625M et 0,05M respectivement.

Ensuite, une autre étude a été réalisée en gardant la même concentration de l'acide (0,05M), et donc on a fait varier le nombre de moles de l'acide dans chaque volume (0,005mol ; 0,075mol ; 0,01mol et 0,0125mol respectivement). Les expériences ont été réalisées en l'absence d'agitation et à température ambiante. Les résultats obtenus sont montrés sur les figures 3.18 et 3.19.

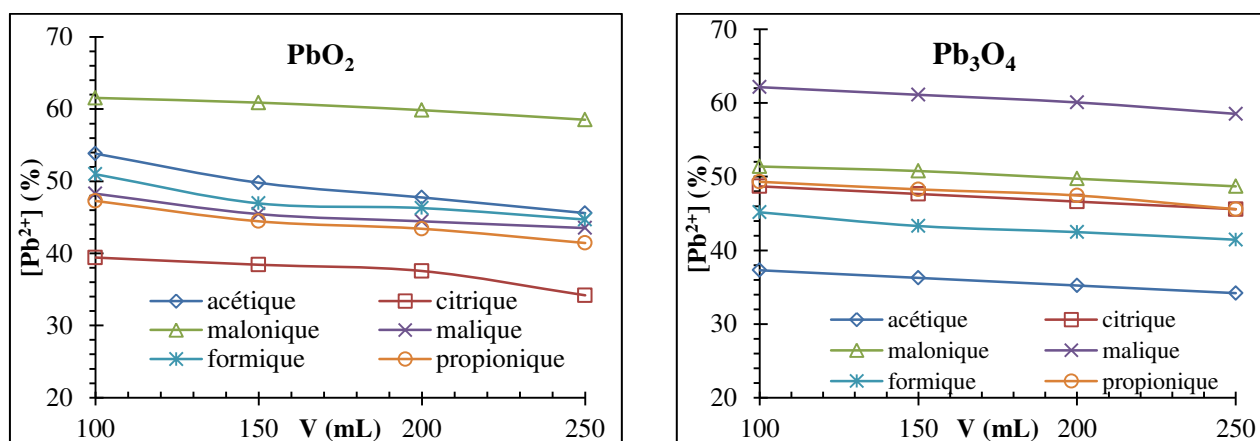


Figure 3.18 : Dissolution du PbO_2 et Pb_3O_4 en présence des acides organiques pour différentes valeurs de volume. ($n_{\text{acide}} = 1,25 \cdot 10^{-2}$ mol ; $t = 20$ min ; $w = 0$ tr/min ; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{PbO_2} = 0,1152$ g ; $m_{Pb_3O_4} = 0,1103$ g).

Dans les deux cas, c'est le plus petit volume qui a favorisé la dissolution de l'oxyde. En effet, ce résultat peut être expliqué par le fait que dans un petit volume, les molécules d'acide sont plus près de la surface du solide avec lequel ils réagissent. La diffusion des molécules acides vers le plomb est donc plus rapide dans un petit volume que dans un grand volume, donnant lieu à une dissolution plus rapide.

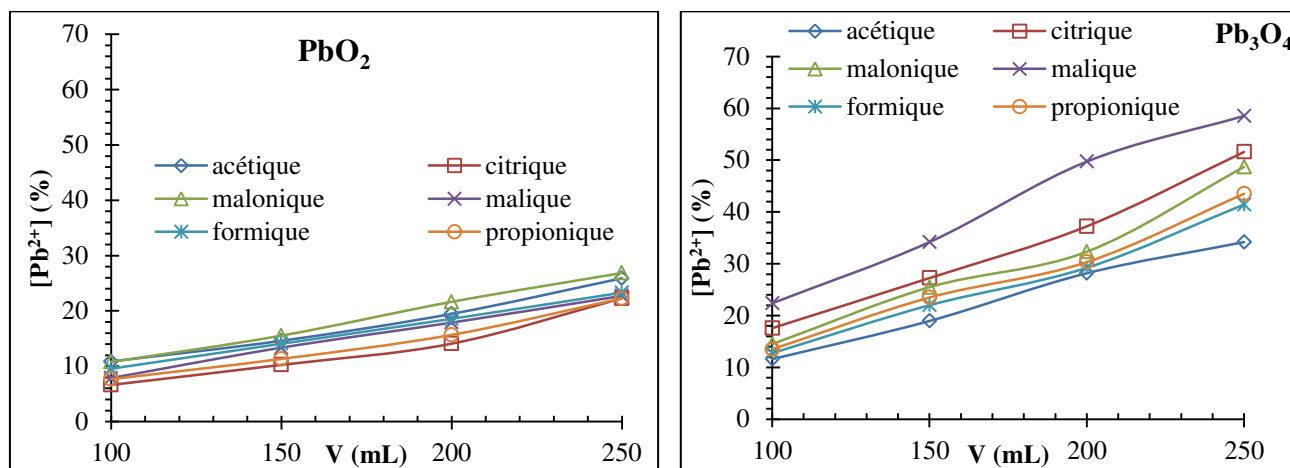


Figure 3.19 : Dissolution du PbO_2 et Pb_3O_4 en présence des acides organiques pour différentes valeurs de volume. ($C = 0,05M$; $t = 20min$; $w = 0tr/min$; $T = 25^\circ C$; $m_{PbO_2} = 0,1152g$; $m_{Pb_3O_4} = 0,1103g$).

Les résultats montrés sur la figure 3.19 indiquent qu'il y a une augmentation de taux de dissolution d'oxydes (PbO_2 et Pb_3O_4) quand le volume de la solution réactionnelle augmente. En effet, on peut expliquer cette augmentation par la mobilisation des ions dans la solution où un faible volume (100mL) se charge rapidement par les ions ce qui provoque une saturation rapide de la solution et donc une mobilité difficile des ions. A cet effet, un volume égal à 250mL a été retenu pour les essais suivants.

3.5.4. Effet de de la température

On a procédé à la variation de la température de la solution, et pour cela, on a fait varier la température de 25 à 50°C. L'effet de la température est étudié pour la concentration 0,05 M dans le but est de suivre la cinétique de dissolution de l'oxyde. Les autres conditions ont été maintenues constantes. Les résultats pour chaque oxyde sont présentés sur les figures 3.20 et 3.21.

D'après la figure 3.20, on constate que la température a un effet positif sur la dissolution du Pb_3O_4 avec tous les acides testés. En effet, elle passe de 45,60% à 25°C à 51,80% à 50°C pour l'acide acétique et elle atteint un maximum de 67,34% à 50°C après 60min de contact avec l'acide citrique. Une amélioration de 15% a été observée en augmentant la température jusqu'à 50°C en présence de l'acide malonique.

Il a été trouvé aussi que des pourcentages importants ont été atteints avec l'acide malique où 75,12% est dissout à partir du Pb_3O_4 à 50°C après 60min de réaction. Cependant la dissolution en présence des acides formique et propionique était moins rapide.

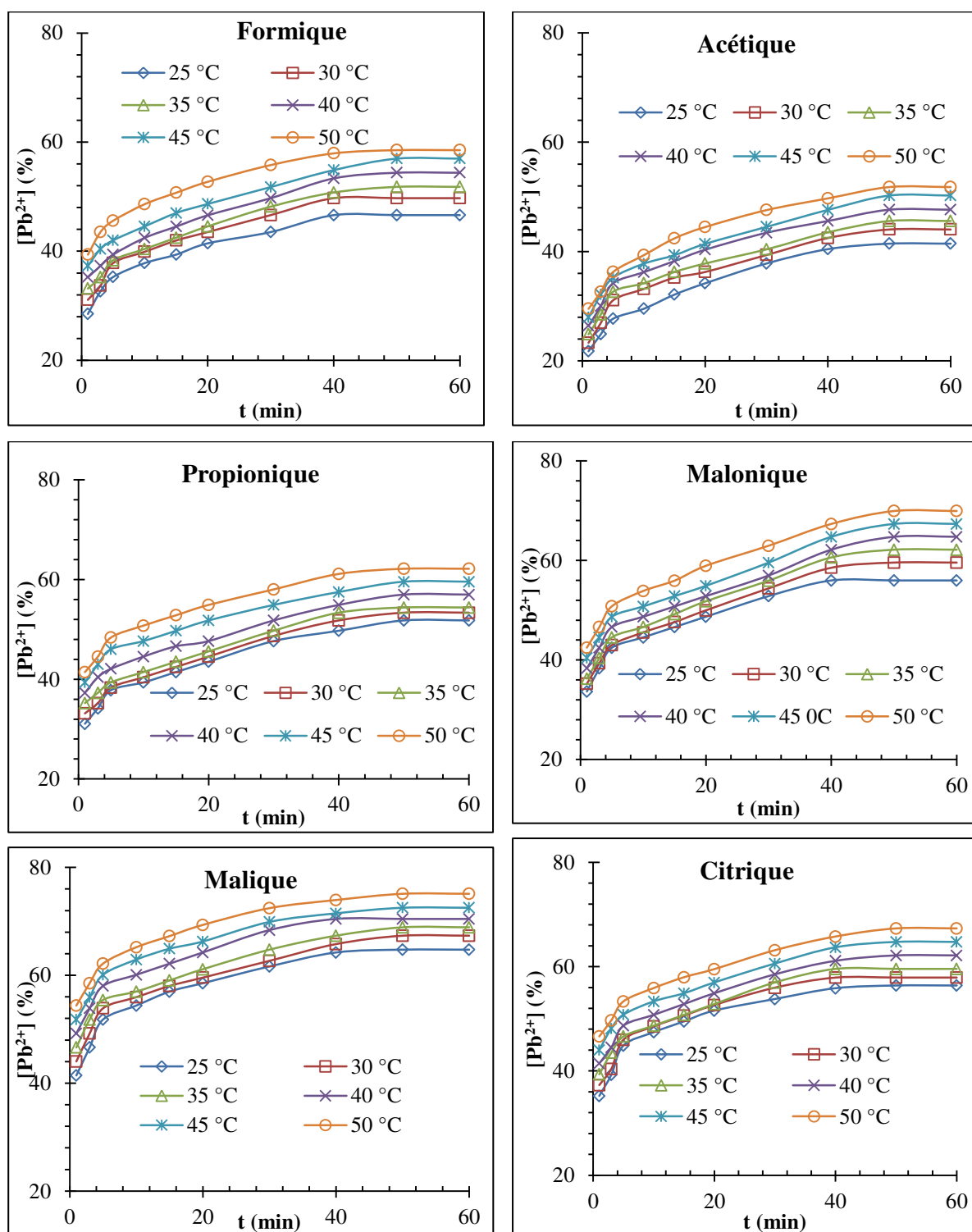


Figure 3.20 : Evolution de la dissolution du Pb_3O_4 en fonction du temps pour différentes valeurs de la température ($C = 0,05M$; $w = 0$ tr/min ; $V_{solution} = 250mL$; $m_{Pb_3O_4} = 0,1103g$).

Concernant le dioxyde de plomb (PbO_2) la figure 3.21 résume l'effet de la température avec les six acides testés. Par ailleurs il a été trouvé que la température favorise la dissolution de l'oxyde dans tous les cas étudiés. En effet, il s'avère que l'amélioration de la dissolution du

PbO_2 dans le cas de l'acide formique est la plus importante avec une augmentation de 15,54% de rendement entre les températures 25°C et 50°C. En revanche, la plus faible amélioration (10,36 %), dans le même intervalle, a été trouvée lors du contact avec l'acide acétique.

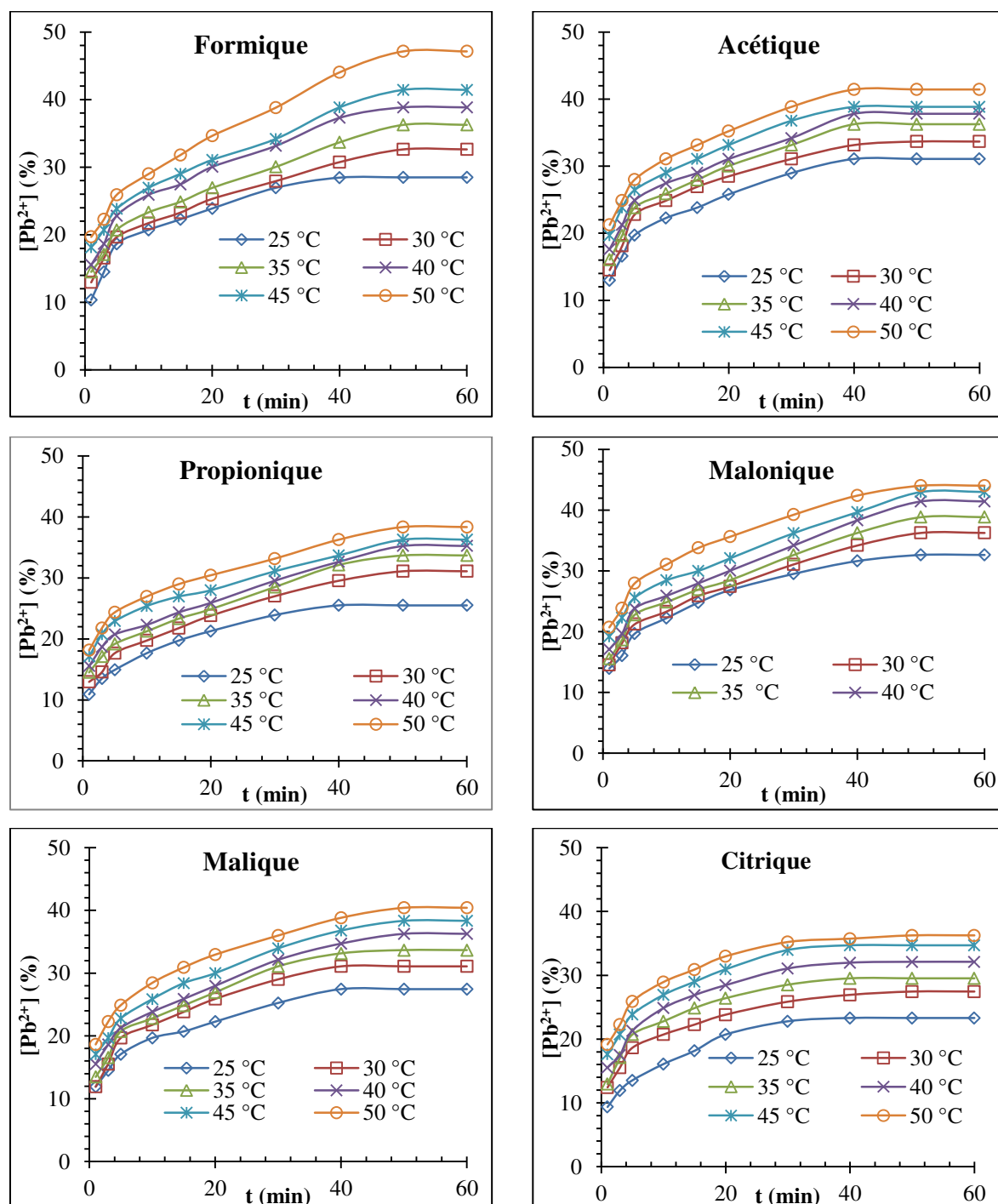


Figure 3.21 : Evolution de la dissolution du PbO_2 en fonction du temps pour différentes valeurs de la température ($C = 0,05M$; $w = 0\text{tr/min}$; $V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$; $m_{PbO_2} = 0,1152\text{g}$).

3.5.5. Effet de la masse

Les masses en oxydes ont été déterminées de telle sorte que le nombre de mole en oxyde varie entre ($4,83 \cdot 10^{-4}$ – $9,65 \cdot 10^{-4}$ et $14,48 \cdot 10^{-4}$ mol). Les expériences ont été réalisées à température ambiante et en absence d'agitation. La concentration choisie des acides égale à $0,005$ mol/L. Les résultats sont présentés sur les figures 3.22 et 3.23.

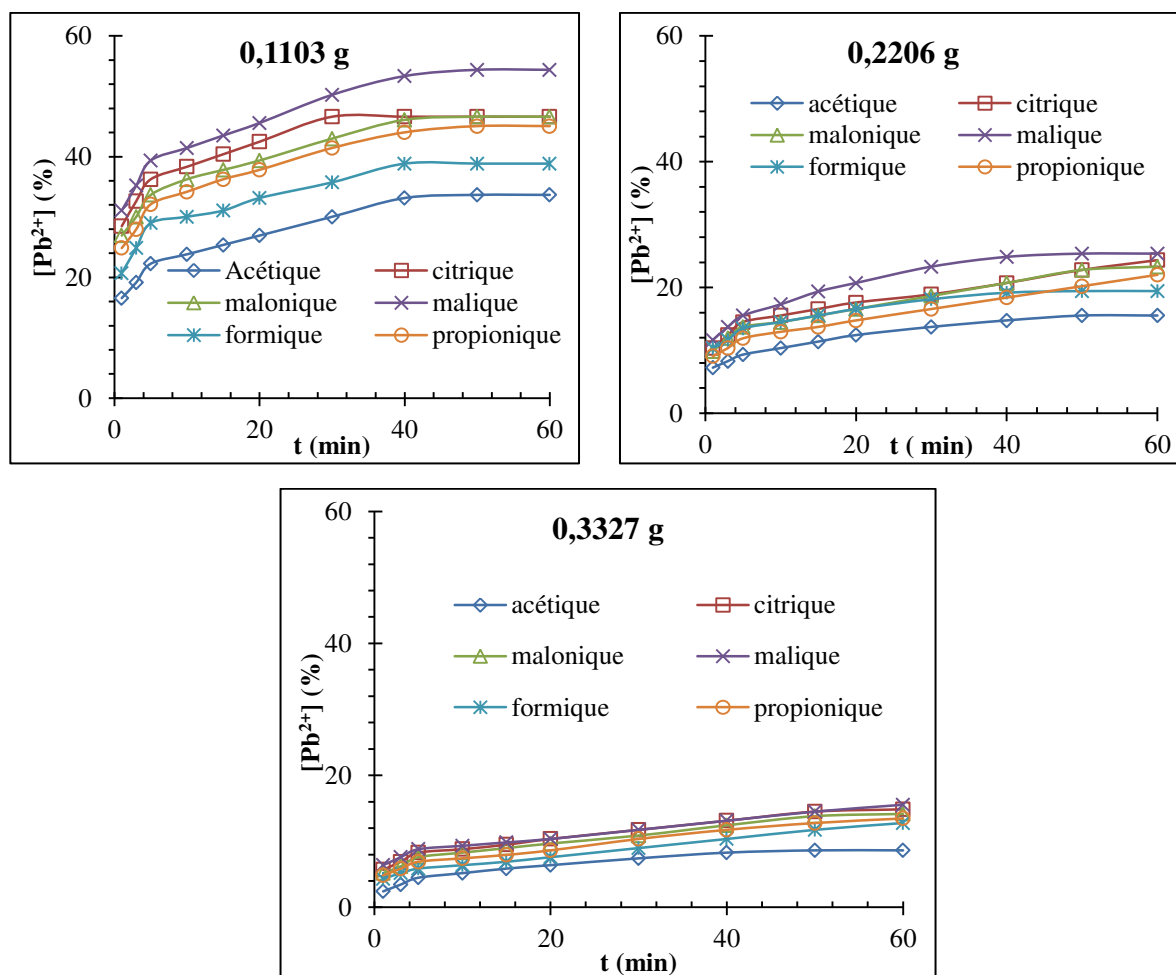


Figure 3.22 : L'effet de la masse du Pb_3O_4 sur la vitesse de dissolution dans différents milieux acides ($w = 0$ tr/min, $V_{\text{solution}} = 250$ mL, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{acide}} = 0,005$ M).

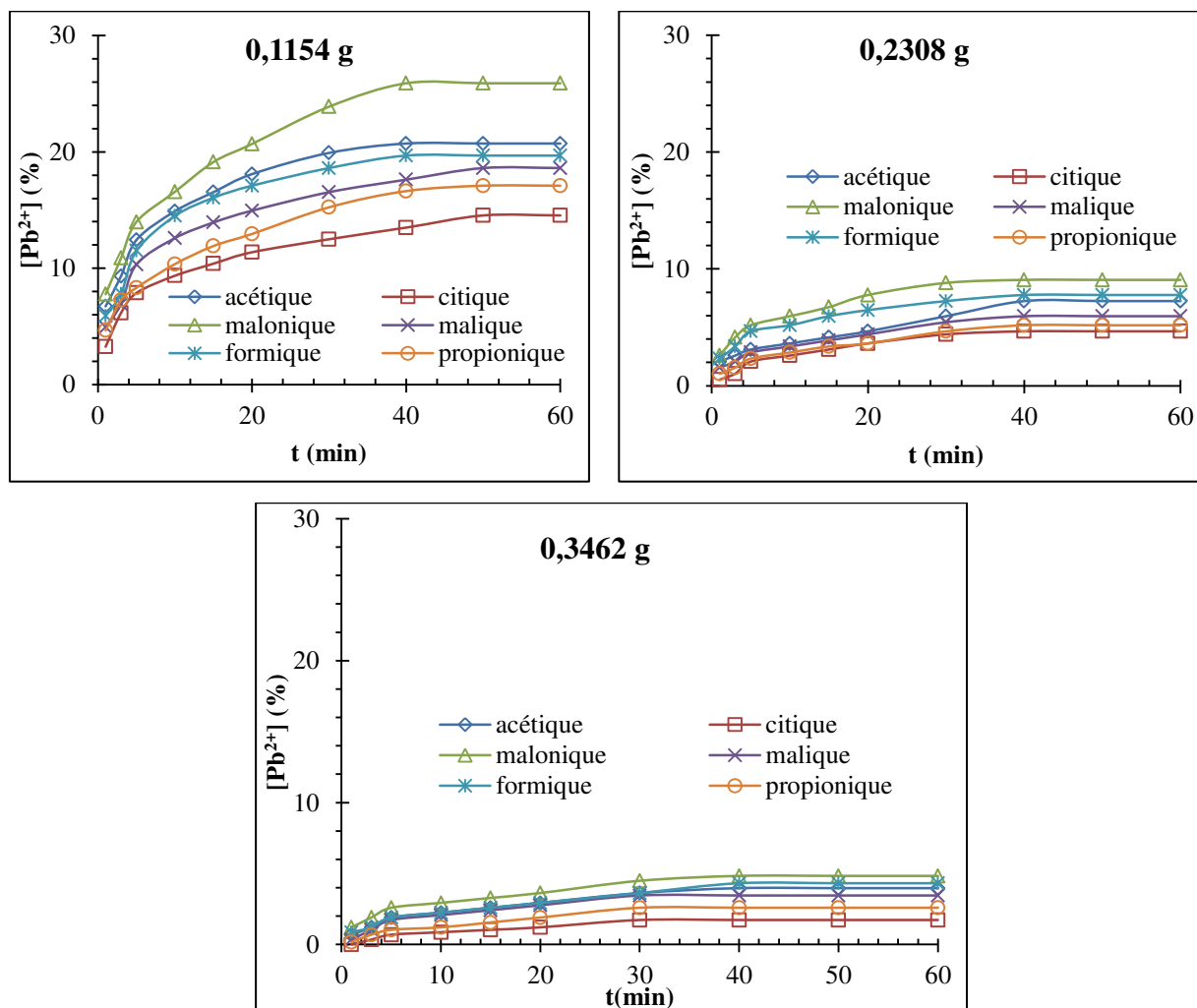


Figure 3.23 : L'effet de la masse du PbO_2 sur la vitesse de dissolution dans différents milieux acides ($w = 0 \text{ tr/min}$, $V_{\text{solution}} = 250 \text{ mL}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $C_{\text{acide}} = 0,005 \text{ M}$).

Les résultats présentés sur les figures 3.22 et 3.23 indiquent qu'il y a une relation inversement proportionnelle entre la vitesse de dissolution et le rapport [Oxyde]/[acide] (0,39 – 0,77 et 1,16). En effet, le plus faible rapport correspond à une forte attaque.

3.5.6. MELANGES DES ACIDES

En réalité, la biodégradation des résidus organiques génère une variété d'acides, donc la possibilité de présence de chaque acide seul est quasiment impossible. En effet, la composition du lixiviat dépend fondamentalement de l'âge de la décharge [27–29], et donc de la phase de biodégradation de la matière organique donnant lieu à trois types de lixiviats ont été distingués (lixiviat jeune, intermédiaire et âgé) [28–30].

Dans le but de simuler des cas réels, il a été envisagé le mélange des acides (lixiviants). Dans cette étude un mélange de six acides testés de même concentration a été effectué en prenant les deux concentrations 0,05 et 0,005M.

Pour cela, l'effet de la concentration a été examiné avec un mélange équimolaire des acides organiques (acétique, citrique, formique propionique malique et malonique) dans 250 mL, en l'absence d'agitation et en utilisant 0,1103g du Pb₃O₄ et 0,1154g de PbO₂. Seulement deux valeurs de concentration ont été testées : 5 10⁻³ et 5 10⁻²M séparément. Les résultats sont montrés sur la figure 3.24.

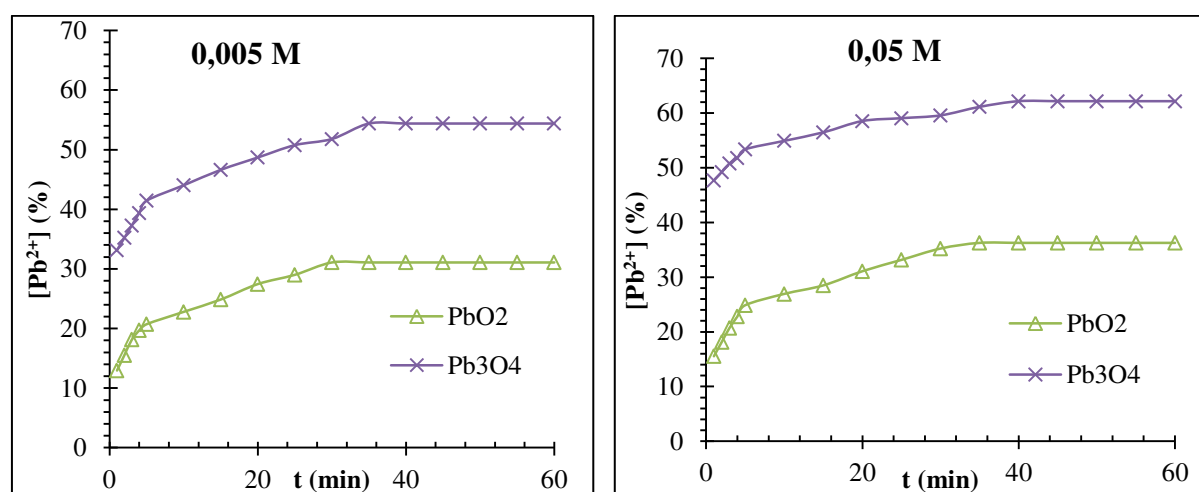
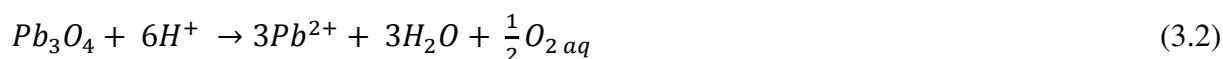


Figure 3.24 : Dissolution du PbO₂ et Pb₃O₄ en présence d'un mélange équimolaire des acides organiques à différentes valeurs de concentrations. (T = 25°C; V_{solution} = 250mL; w = 0tr/min ; m_{PbO₂} = 0,1152g ; m_{Pb₃O₄} = 0,1103g).

En milieu acide, la dissolution des oxydes de plomb se produit selon les réactions suivantes [19, 31, 32] :



Les résultats montrent que même à faible concentration en acides les oxydes de plomb (PbO₂ et Pb₃O₄) peuvent se dissoudre. En effet, l'augmentation de la concentration du mélange des acides améliore la dissolution des oxydes testés. Par ailleurs, il s'avère que le Pb₃O₄ est dissout rapidement par rapport à PbO₂ dont un taux supérieur à 62% est atteint.

Le mélange des acides accélère l'attaque par rapport à certains acides et vice versa. On peut expliquer ce phénomène par le fait que les protons entre en compétition avec les espèces cationiques M²⁺ et MOH⁺ sur les sites du solide [33].

3.5.7. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LES QUATRE SOLIDES

Dans le but de comparer l'efficacité des acides organiques considérés vis-à-vis des quatre solides (Pb , PbO , Pb_3O_4 et PbO_2), une étude comparative a été envisagée. En fixant la température et le volume de la solution réactionnelle de $25^\circ C$ et $250 mL$ respectivement. Il a été choisi d'examiner cette étude en milieu statique ($w = 0 \text{ tr/min}$). Les résultats sont indiqués dans la figure 3.25.

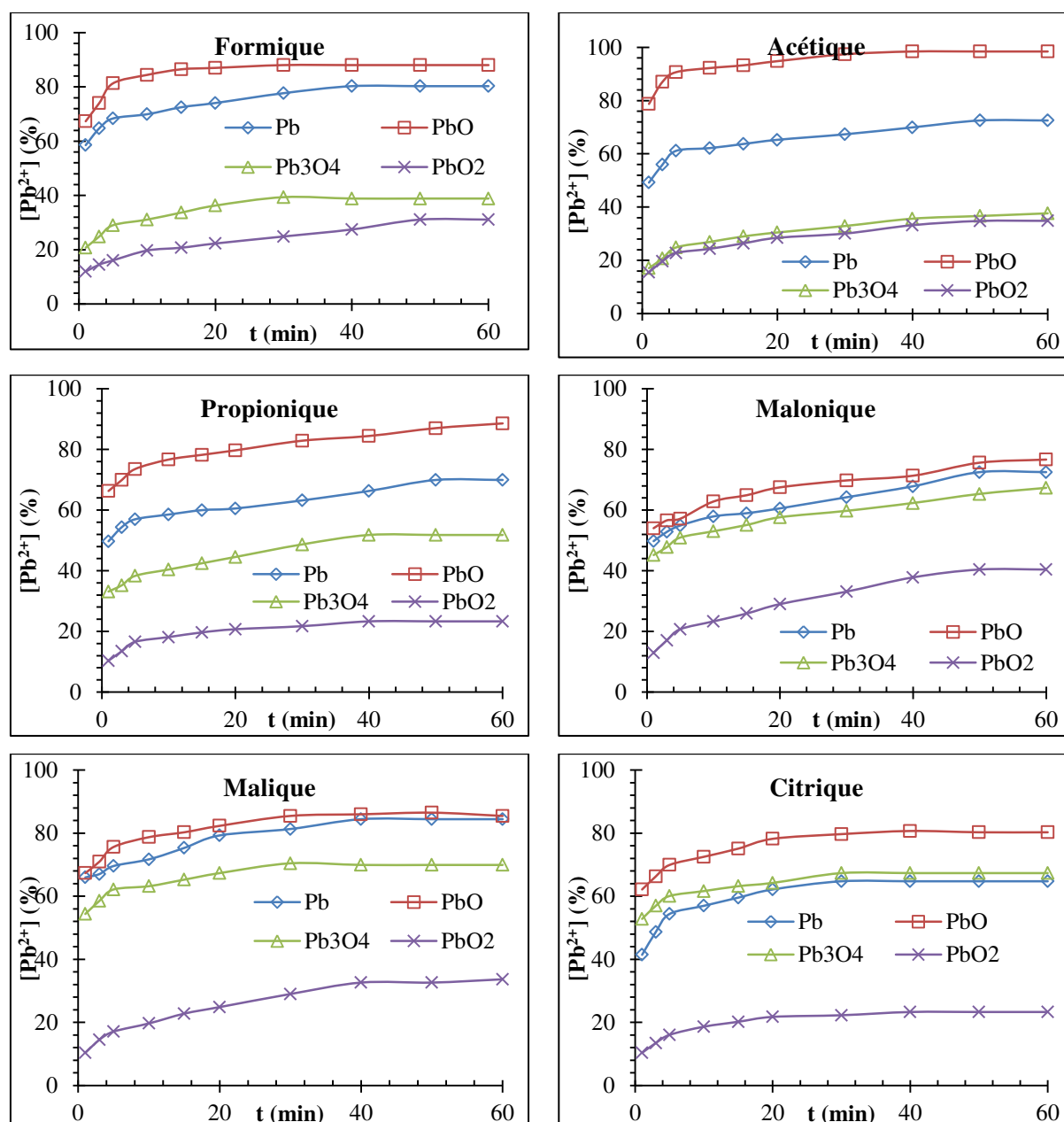


Figure 3.25 : Evolution de la dissolution du Pb et ses oxydes dans différents milieux acides organiques ($T = 25^\circ C$, $w = 0 \text{ tr/min}$, $V_{\text{solution}} = 250 \text{ mL}$, $C_{\text{acide}} = 0,05 \text{ M}$, $m_{Pb} = 0,1 \text{ g}$, $m_{PbO} = 0,1077 \text{ g}$, $m_{PbO_2} = 0,1154 \text{ g}$, $m_{Pb_3O_4} = 0,1103 \text{ g}$)

L'examen des résultats présentés sur les courbes de la figure 3.25, il ressort ce qui suit :

- La dissolution de PbO est obtenue avec le rendement le plus élevé avec tous les acides considérés.
- La dissolution de PbO₂ est obtenue avec le plus faible rendement avec tous les acides considérés.
- Avec les acides formiques et propionique, il a été constaté toujours l'ordre de dissolution suivant : PbO, Pb en poudre, Pb₃O₄, PbO₂.
- Avec l'acide acétique, on constate que le PbO₂ et Pb₃O₄ donnent pratiquement le même rendement.
- Avec l'acide malonique, la dissolution de Pb et Pb₃O₄ est nettement meilleure que celle de PbO₂ et se rapproche de celle PbO.
- Avec l'acide citrique le rendement de la dissolution de Pb₃O₄ est comparable à celui de Pb en poudre.

L'ensemble des résultats obtenus, relatifs aux rendements de la dissolution, sont résumés dans le tableau 3.3 qui présente un classement par ordre de dissolution des solides étudiés en présence de chaque acide.

Tableau 3.3 : tableau récapitulatif des rendements de dissolution

Acides	350 tr/min	0 tr/min
Formique	PbO > Pb	PbO > Pb > Pb ₃ O ₄ > PbO ₂
Acétique	PbO > Pb	PbO > Pb > Pb ₃ O ₄ = PbO ₂
Propionique	PbO > Pb	PbO > Pb > Pb ₃ O ₄ > PbO ₂
Malonique	PbO = Pb	PbO = Pb > Pb ₃ O ₄ > PbO ₂
Malique	PbO = Pb	PbO ≈ Pb ≈ Pb ₃ O ₄ > PbO ₂
Citrique	PbO > Pb	PbO > Pb = Pb ₃ O ₄ > PbO ₂

3.6. CONCLUSION

D'après l'étude de la dissolution des oxydes du plomb en présence des acides organiques considérés il ressort ce qui suit :

Dans le cas de PbO : en variant la concentration d'acide de 5mM à 50mM une dissolution totale a été obtenue avec tous les acides organiques testés.

- En augmentant le rapport volumique L/S l'attaque du PbO avec les différents acides a été améliorée.
- En absence d'agitation la dissolution du PbO avec les différents acides peut avoir lieu. En revanche, l'agitation améliore la dissolution.
- A une concentration égale à 50mM il a été trouvé que la température n'influence pas la dissolution de PbO lorsqu'il entre en contact avec les acides formique, acétique et propionique. Une dilution de dix (10) fois a permis de mieux suivre la cinétique de dissolution.
- Il ressort que l'ajout du citrate de sodium a fortement accéléré la dissolution (100% après 45 min de réaction) contrairement aux deux autres sels (formate et acétate de sodium).
- L'augmentation de la masse du PbO a ralenti la réaction de dissolution.

Il a été aussi trouvé que dans le cas de la dissolution des deux autres oxydes (PbO₂ et Pb₃O₄) :

- L'augmentation de la concentration a eu un effet accélérateur avec tous les acides considérés. En effet, à titre indicatif, dans le cas du PbO₂, une augmentation de presque 15% dans le rendement a été obtenue en concentrant la solution de l'acide citrique 10 fois.
- Les conditions hydrodynamiques jouent un rôle sur la dissolution des oxydes. Effectivement le volume de la solution influe sur la dissolution où son augmentation améliore la dissolution quand la concentration en acides est maintenue constante. En revanche, son augmentation a ralenti l'attaque en fixant le même nombre de moles en acides.
- La température a eu un effet modéré sur le déroulement des réactions étudiées.
- L'augmentation de la masse du substrat a diminué la vitesse de dissolution.

En comparant les rendements de la dissolution des solides considérés, avec tous les acides organiques étudiés, il ressort que le PbO est le plus soluble, contrairement au PbO₂ qui se dissout le plus difficilement.

Références bibliographiques

- [1] M. Cecchi, "Devenir du plomb dans le système sol-plante," Thèse de doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse, 2008.
- [2] 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 Mentouri de Constantine, 2009.
- [3] M. Sammut, "Spéciation du cadmium, du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique - Approche de l'impact toxicologique des poussières.," Université de droit, d'économie et des sciences - Aix-Marseille III, 2007.
- [4] L. Marcos, "Etude expérimentale et modélisation du transfert du Zinc et du Plomb dans des milieux sableux modèles," Thèse de doctorat, Université de Nantes, France, 2001.
- [5] Y. Xia, Q. Dai, and J. Chen, "Electrochemical degradation of aspirin using a Ni doped PbO₂ electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 744, pp. 117–125, 2015.
- [6] E. Mohammadi Zahrani and A. M. Alfantazi, "High temperature corrosion and electrochemical behavior of INCONEL 625 weld overlay in PbSO₄-Pb₃O₄-PbCl₂-CdO-ZnO molten salt medium," *Corros. Sci.*, vol. 85, pp. 60–76, 2014.
- [7] Y. Wang, J. Wu, Z. Wang, A. Terenyi, and D. E. Giammar, "Kinetics of lead(IV) oxide (PbO₂) reductive dissolution: Role of lead(II) adsorption and surface speciation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 389, no. 1, pp. 236–243, 2013.
- [8] J.-J. Ke and C. Wang, "Kinetics of PbO₂ leaching in alkaline solutions containing polyhydric alcohols," *Hydrometallurgy*, vol. 21, no. 2, pp. 223–234, 1988.
- [9] D. Guo, C. Robinson, and J. E. Herrera, "Mechanism of dissolution of minium (Pb₃O₄) in water under depleting chlorine conditions," *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 42–49, 2016.
- [10] D. K. Lambiyev and M. S. Kurchatov, "Temperatures and rates of reduction of PbO₂, Pb₃O₄, and PbO by hydrogen and carbon monoxide," *J. Catal.*, vol. 10, no. 1, p. 96, 1968.
- [11] C. V. D'Alkaine, A. Carubelli, and M. C. Lopes, "The kinetic mechanism of the PbO₂ discharge of the lead/acid positive plates," *J. Power Sources*, vol. 64, no. 1, pp. 111–115, 1997.
- [12] M. V. Charykova, V. G. Krivovichev, and W. Depmeir, "Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: I. Thermodynamic constants at ambient conditions," *Geol. Ore Depos.*, vol. 52, no. 8, pp. 689–700, 2010.
- [13] V. G. Krivovichev, M. V. Charykova, O. S. Yakovenko, and W. Depmeier, "Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: IV. Eh-pH diagrams of the Me-Se-H₂O systems (Me= Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) at 25° C," *Geol. Ore Depos.*, vol. 53, no. 7, pp. 514–527, 2011.
- [14] M. V. Charykova, V. G. Krivovichev, O. S. Yakovenko, and W. Depmeier, "Thermodynamics of arsenates, selenites, and sulfates in the oxidation zone of sulfide ores: Part III: Eh-pH diagrams of the Me-As-H₂O systems (Me= Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) at 25° C," *Geol. Ore Depos.*, vol. 53, no. 7, pp. 501–513, 2011.
- [15] C. L. Hinton and T. Macara, "The examination of fruits and jams by lead precipitation," *Analyst*, vol. 59, no. 697, pp. 248–273, 1934.
- [16] M. S. Sonmez and R. V. Kumar, "Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1–2, pp. 53–60, 2009.
- [17] S. Aquatias *et al.*, "Cannabis : quels effets sur le comportement et la santé," Study report, 2001.
- [18] D. Faye, "Détection fluorimétrique en circuit microfluidique des ions Pb²⁺, Hg²⁺ et Cd²⁺ en milieu aqueux," Thèse de doctorat, école normale supérieure de cachan, France, 2011.
- [19] X. Zhu *et al.*, "Leaching of spent lead acid battery paste components by sodium citrate and acetic acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 250–251, pp. 387–396, 2013.

- [20] M. S. Sonmez and R. V. Kumar, "Leaching of waste battery paste components. Part 2: Leaching and desulphurisation of PbSO₄ by citric acid and sodium citrate solution," *Hydrometallurgy*, vol. 95, no. 1–2, pp. 82–86, 2009.
- [21] M. Uchida and A. Okuwaki, "The dissolution behavior of lead plates in aqueous nitrate solutions," *Corros. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 1977–1986, 1999.
- [22] G. Scatchard, "The attractions of proteins for small molecules and ions," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 660–672, 1949.
- [23] G. Scatchard, "Physical Chemistry of Protein Solutions. I. Derivation of the Equations for the Osmotic Pressure¹," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 68, no. 11, pp. 2315–2319, 1946.
- [24] R. Baati, "Préparation de polymères imprimés de sucres par mini-émulsion «one pot» et l'approche semi-covalente en surface," thèse de Doctorat, université de Strasbourg, 2009.
- [25] C. Valrhô, "Application de la théorie des solutions simples à l'estimation de la masse volumique de solutions concentrées d'actinides", rapport scientifique, 1999.
- [26] F. Danes, S. Sternberg, and S. Danes, "Une Extension de la Theorie Thermodynamique Staverman/Scatchard du Potential de Membrane," *Rev. Roum. Chim*, vol. 26, p. 1377, 1981.
- [27] M. P. Aina, "Expertises des centres d'enfouissement techniques de déchets urbains dans les PED: contributions a l'élaboration d'un guide méthodologique et a sa validation expérimentale sur sites," Thèse de Doctorat. Université de Limoges, 2006.
- [28] F. Medafer and R. Khemissi, "Caractérisation et choix d'une filière de traitement des déchets ménagers et assimilés de la ville d'Oran (Région Ouest)," Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «Mohamed Boudiaf», mémoire Master, 2013.
- [29] P. Thonart, M. R. C. Lardinois, and S. Awono, "La problématique de la gestion des déchets ménagers," *Sémin. Francoph. Sur Gest. Déchets Ménag. À Saaba–Ouagadougou Burkina Faso*, 2002.
- [30] S. Aboulam, "Recherche d'une méthode d'analyse du fonctionnement des usines de tri-compostage des déchets ménagers. Fiabilité des bilans matière," thèse de Doctorat, université de Toulouse, 2005.
- [31] F. Demir, O. Laçin, and B. Dönmez, "Leaching Kinetics of Calcined Magnesite in Citric Acid Solutions," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 4, pp. 1307–1311, 2006.
- [32] S. S. Kety, "The Lead Citrate Complex Ion and Its Rôle in the Physiology and Therapy of Lead Poisoning," *J. Biol. Chem.*, vol. 142, no. 1, pp. 181–192, 1942.
- [33] B. Serpaud, R. Al-Shukry, M. Casteignau, and G. Matejka, "Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment," *Rev. Sci. Eau Journal Water Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 343–365, 1994.

Chapitre 4

Dissolution du plomb métallique en grains

4.1. INTRODUCTION

Etant donné que la présence du plomb métallique massif dans les décharges est fréquente à cause de l'usage courant du plomb dans les batteries et les canalisations, ce chapitre est consacré à la dissolution du plomb métallique en grains par les six acides organiques considérés. Dans un premier temps, le même protocole opératoire, appliqué avec le plomb en poudre, a été adopté pour suivre la réaction de dissolution. Ensuite, des essais de dissolution en présence des acides pendant des durées plus au moins longues sont effectuées. Enfin, le suivi de la dissolution du plomb en grains dans un milieu naturel a été envisagé dans le but de simuler la dégradation « naturelle » du métal.

4.2. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU PLOMB EN GRAINS

Le plomb métallique sous forme de grains (99,9995%, Sigma-Aldrich) a été utilisé sans traitement. Le grain est de couleur grise bleuâtre, de taille des particules entre 1 et 3mm et de masse molaire (M) égale à 207,19g/mol.

Ensuite, dans le but d'avoir l'état de référence de la surface du grain, une caractérisation a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec des grossissements 114 et 400 fois. L'appareil utilisé est un MEB de marque Phenom Pure. Les images obtenues sont représentées sur la figure 4.1.

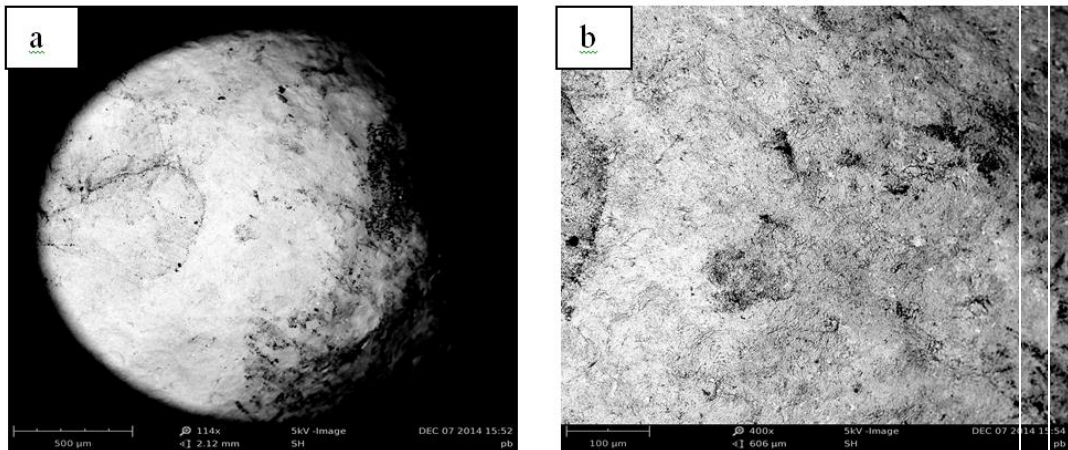


Figure 4.1 : Micrographies MEB de plomb métallique en grains à deux grossissement (a : 114x; b : 400x).

4.3. DISSOLUTION DU PLOMB EN GRAINS PAR LES ACIDES ORGANIQUES

4.3.1. Expériences préliminaires

A la suite de manipulations préliminaires en suivant le même protocole opératoire utilisé dans les chapitres précédents, il a été constaté que le plomb en grains ne se dissout pas en présence des acides considérés. Par conséquent, il a été effectué des essais dans des conditions assez sévères ($w = 600\text{tr/min}$; $T = 80^{\circ}\text{C}$; $C_{\text{acide}} = 2\text{M}$; $m_{\text{Pb}} = 0,1\text{g}$) et la dissolution du plomb n'a pas eu lieu même après six heures de réactions.

4.3.2. Dissolution du plomb en grains

A la suite des essais précédents, il a été envisagé de mener des essais de longue durée. A cet effet, un échantillon métallique de 0,1g est placé dans 250mL d'une solution acide de concentration 0,05M pendant plusieurs mois à température ambiante et sans agitation.

Il a été constaté que l'échantillon de plomb est totalement dissout après 12 mois avec les acides formique et acétique. En revanche, pour le même résultat, une durée plus longue a été nécessaire avec les autres acides. Toutefois, pour mener cette étude, il a été retenu une période de 3 mois de réaction avec chaque acide, et procéder à la comparaison des états de surface du grain analysés par microscopie électronique à balayage.

Afin d'analyser les échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB), un lavage à l'aide de l'eau distillée, de l'alcool (propanol) et de l'acétone a été effectué plusieurs fois. Ensuite, le grain est introduit dans un bain ultrason (BRANSON 200) pendant 30min pour assurer l'élimination totale de toutes matières organiques existantes dans les pores du grain.

De plus, afin d'éviter la détérioration des acides, les solutions acides sont régulièrement renouvelées.

Enfin, après trois (03) mois, l'échantillon est récupéré et analysé par MEB. Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure 4.2.

Les images MEB obtenues par les électrons secondaires montrent que l'attaque à l'acide formique donne une surface perturbée (allongée, bâtonnet) avec de nombreuses cavités. Cette structure semble constituée de particules fibreuses. Par contre, l'attaque à l'acide propionique s'avère faible. Effectivement la forme de la surface obtenue après 03 mois de contact est homogène avec de nombreuses fissures. Il a été trouvé que les acides acétique et malonique attaquent presque de la même manière où une surface d'aspect «cornflex» a été observé dans les deux cas.

Après avoir fait réagir le plomb métallique en grains avec les acides malique et citrique à 0,05M pendant trois (03) mois, les images MEB de Pb montrent la présence de trois morphologies différentes. Des aiguilles de taille moyenne égale à 37,73 μm et 22,73 μm pour les acides citrique et malique respectivement, des agglomérats de couleur gris-claire et des zones de Pb non attaquées de couleur gris-foncée. L'identification de ces différentes phases nécessite une analyse chimique (DRX par exemple). Il faut toutefois remarquer que l'agglomérat formé lors de l'attaque avec l'acide malique est plus fin que celui formé avec l'acide citrique.

D'après les images MEB on peut classer l'agressivité de l'attaque des acides selon l'ordre suivant :

Propionique < formique < acétique < malonique < citrique < malique

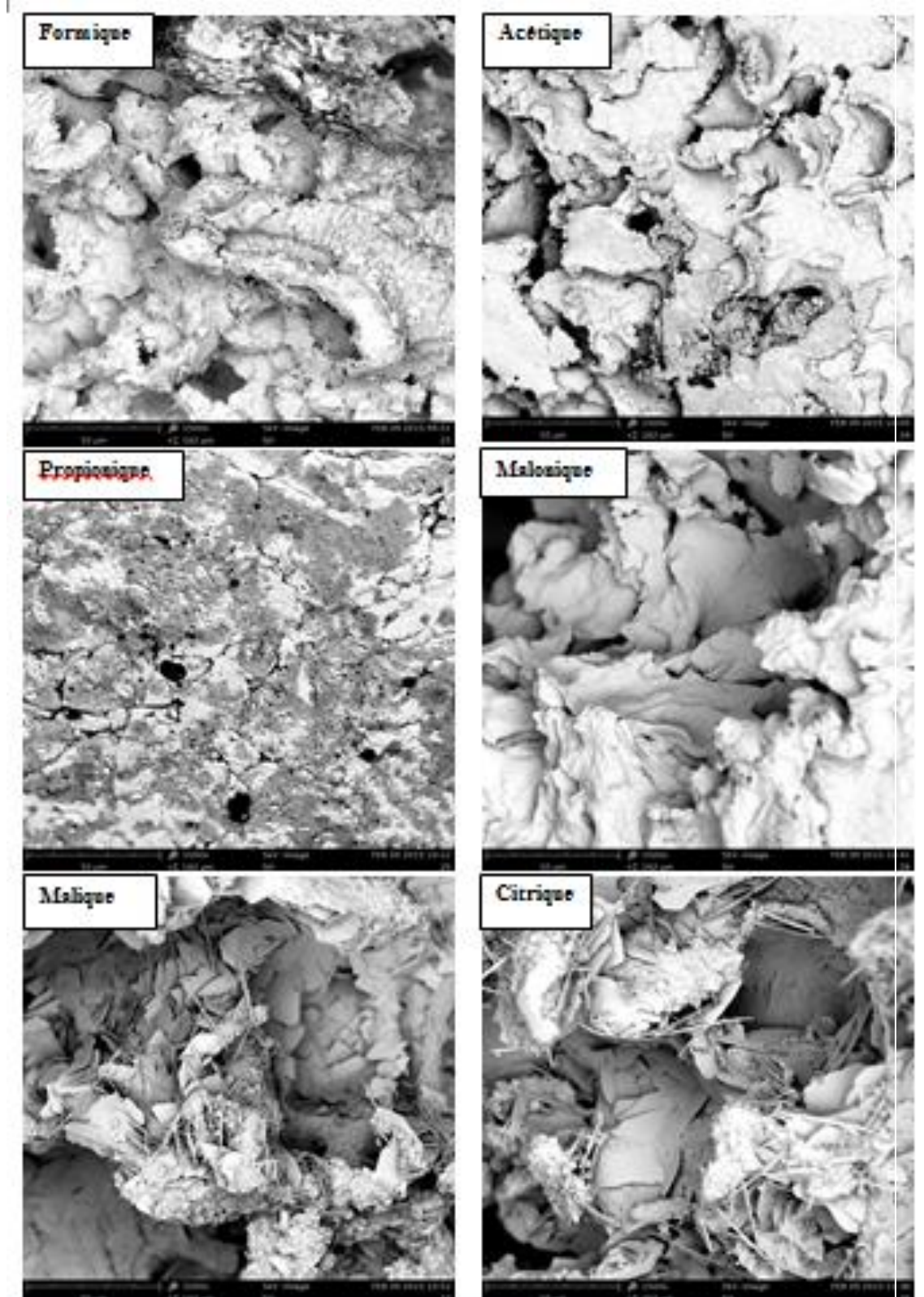


Figure 4.2 : Micrographies MEB de plomb attaqué par différents acides organiques à 1500x.

4.3.3. Dissolution du plomb en grains par un mélange des acides

Afin de se rapprocher de la réalité, il a été envisagé de tester l'effet du mélange des acides étudiés. Effectivement, à l'état naturel, on peut envisager la présence simultanée de plusieurs composés organiques en contact du métal. Il a donc été étudié l'effet du mélange des acides sur la dissolution du plomb sous forme de grain pendant trois mois. Pour cela, différentes concentrations d'acide ont été utilisées (10^{-3} , 5.10^{-3} et 5.10^{-2} M). Les expériences ont été menées à température ambiante, en l'absence d'agitation et dans un volume de 250mL pour chaque mélange.

L'analyse par MEB a été effectuée après 3 mois.

Les images MEB suivantes montrent l'état de surface du grain dans différentes concentrations.

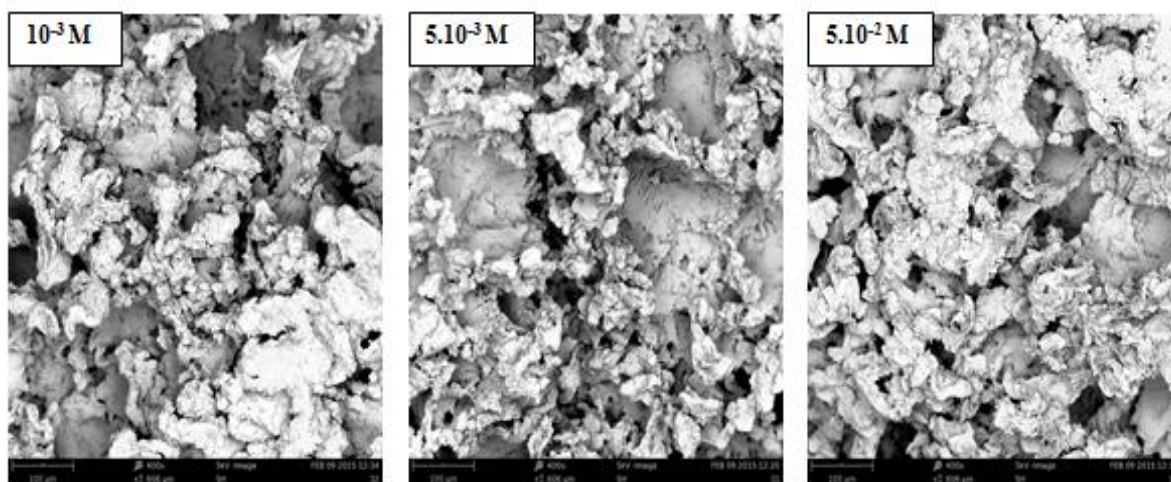


Figure 4.3 : Micrographies MEB des particules de plomb attaqués par un mélange des acides après 03 mois (T ambiante ; $w=0$ tr/min ; $V_{\text{solution}}=250$ mL ; $m_{\text{Pb}}=0,1$ g)

L'examen des images de l'état de surface du grain mis en contact avec le mélange des acides montre que l'on retrouve les mêmes effets qu'avec les acides séparés. Effectivement, la présence des aiguilles, des cavités et même des agglomérats a été observée à nouveau.

4.3.4. Dissolution du plomb en grains en présence d'un mélange de déchets organiques

Afin de se rapprocher le plus possible du milieu naturel, un grain de plomb a été placé dans un mélange de déchets organiques en décomposition, préparé à partir

de déchets de cuisine qui ont fermenté pendant 3 mois. Après chaque trois mois, durant l'année, le mélange des déchets organiques en décomposition contenant l'échantillon de plomb est enrichi par un nouvel apport de déchets de cuisine et ainsi de suite jusqu'à 2 ans. Le grain a été par la suite récupéré et lavé avec l'eau distillée, de l'acétone et de l'alcool (propanol) plusieurs fois et en utilisant un bain ultrason pour éliminer toutes impuretés pouvant encrasser la surface du grain.

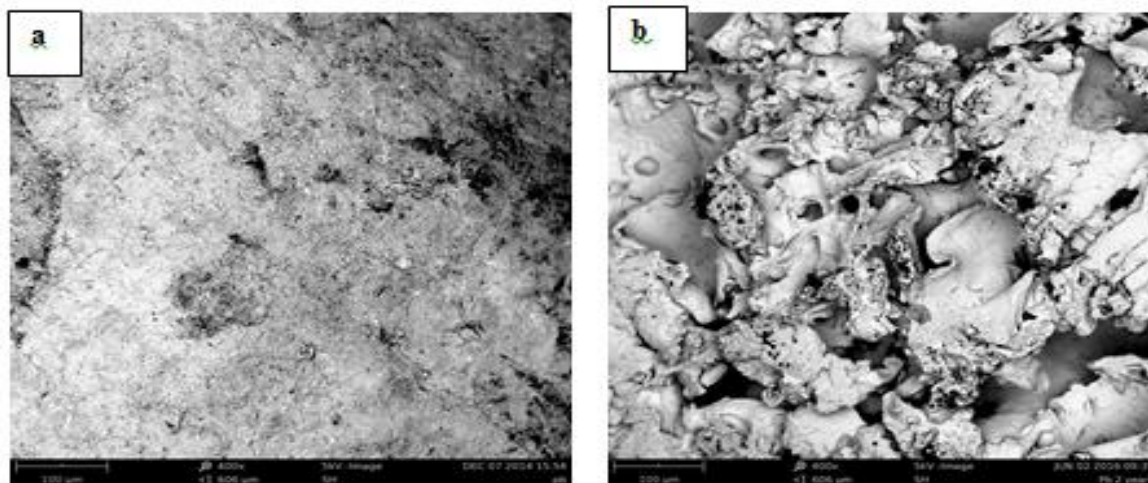


Figure 4.4 : Micrographies MEB de particule de plomb avant (a) et après deux ans d'attaque par des déchets de cuisine (b) (400x).

L'image MEB du grain de Pb mis en contact avec le mélange de déchets organiques en décomposition est présentée sur la figure 4.4. Il en résulte des surfaces irrégulières présentant des défauts et des cavités hétérogènes. Cette structure hétérogène du matériau est due à l'attaque des acides organiques produits au cours de la fermentation des végétaux.

D'un autre côté, il a été constaté une réduction d'environ 30% de la masse du grain après deux ans de contact avec le mélange des déchets organiques en décomposition. Ceci nous montre que le Pb en grains a subi des attaques par les acides générés lors de la fermentation des déchets.

4.4. CONCLUSION

Dans cette étude, il a été constaté que le plomb en grains ne se dissout pas en présence des acides considérés lorsqu'on suit le même protocole opératoire utilisé dans le cas du plomb en poudre.

Des essais de longues durées nous ont montré qu'une certaine masse de Pb en grains peut se dissoudre. A cet effet, des images MEB ont été prises après trois mois de contact avec chaque acide dans le but de comparer l'efficacité des acides sur le grain de Pb. Effectivement, il a été observé que la surface du métal en grains se comporte différemment d'un acide organique à un autre.

Le comportement du Pb en grains en présence d'un mélange des acides considérés a été également étudié ; en effet, une masse de Pb en grains égale à 0,1g a été placée dans ce mélange. Il a été trouvé que même à faible concentration en acides, à température ambiante et en absence d'agitation des quantités importantes de Pb ont été dissoutes (le grain perd 20 à 30% de sa masse initiale).

La dissolution du grain de plomb lors du contact avec des déchets organiques en fermentation a aussi été étudiée. Il a été trouvé que le transfert de Pb^{2+} dans le sol sous l'action des acides organiques produits lors de la fermentation des végétaux est possible. Ce qui le rend très dangereux du point de vue environnemental s'il se retrouve rejeté dans la nature.

Chapitre 5

Etude cinétique de la dissolution du plomb et ses oxydes

5.1. INTRODUCTION

Dans le but d'approfondir notre étude sur la réaction de dissolution du plomb métallique et ses oxydes par les acides organiques considérés, il a été réalisé une étude cinétique pour déterminer non seulement le mécanisme réactionnel, mais également la constante de vitesse et l'énergie d'activation. Pour cela, le modèle de Levenspiel a été appliqué dont l'équation qui donnera le coefficient de régression linéaire (R^2) le plus proche de l'unité sera considéré comme l'étape du mécanisme qui contrôle la réaction de dissolution du métal (oxyde).

5.2. MODELES DE DISSOLUTION

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles théoriques qui tentent d'élucider l'approche mécanistique des processus hétérogènes. Dans ce paragraphe, un rappel de quelques modèles, jugés importants, est résumé dans ce qui suit. En commençant par l'approche de Noyes et Whitney (1897) [1] où la dissolution du chlorure de plomb et de l'acide benzoïque a montré que le taux de dissolution est proportionnel à la différence de concentration de la solution (c) par rapport à la solubilité S_t :

$$\frac{dc}{dt} = k(S_t - C) \quad (\text{eq. 5.1})$$

Des travaux supplémentaires par divers chercheurs [2–5] ont élucidé les facteurs expérimentaux qui déterminent de la constante k dans l'équation (5.1), conduisant à l'équation de Noyes-Whitney qui est encore utilisé aujourd'hui:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{DA}{h}(S_t - C) \quad (\text{eq. 5.2})$$

Où m est la masse du solide, D est le coefficient de diffusion, A est la surface du solide, h est l'épaisseur de la couche d'eau non agitée (couche limite) entourant le solide, et C étant la concentration du solide dans le solvant. Une autre version de l'équation (5.2) est celle

de Noyes-Whitney-Nernst-Brunner (NWNB) [6–8] qui décrit la variation de la concentration du solide dissous avec le temps :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{DA}{Vh} (S_t - C) \quad (\text{eq. 5.3})$$

Où V est le volume du solvant.

Dans les deux cas, le modèle suppose que la partie dissoute du solide diffuse à travers une couche stagnante de solution saturée entourant le solide avant de se déplacer dans le solvant (figure 5.1).

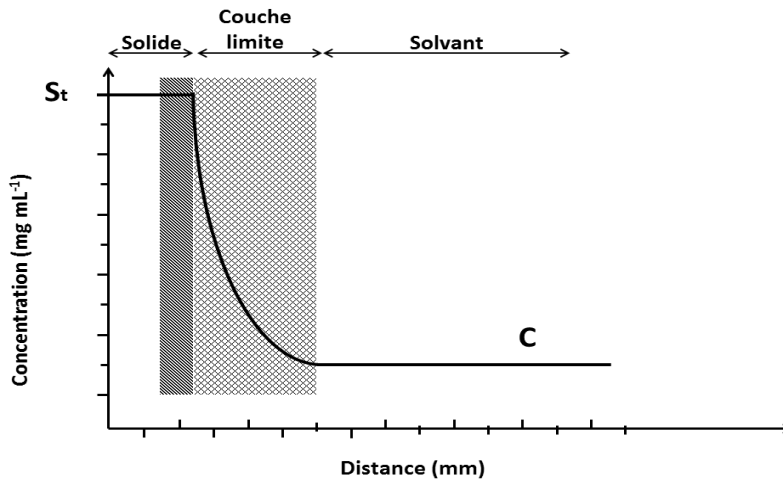


Figure 5.1: Représentation schématique de la couche limite adjacente à la surface d'un solide dissout et le gradient de concentration du soluté.

Plusieurs autres modèles notables de dissolution ont été publiés :

- Modèle de barrière interfaciale ;
- Modèle de Higbie : Modèle de pénétration ;
- Modèle de Danckwerts : Modèle de renouvellement de surface ;
- Shrinking core model : Modèle de la sphère à noyau rétrécissant.

5.2.1. Modèle de barrière interfaciale

Ce modèle a été développé pour les réactions hétérogènes fluide-solide non catalytiques. Dans ce modèle, les particules de poussières sont supposées de forme sphérique, de même rayon initial r_0 et elles brûlent toutes en même temps, avec le même rendement. Nous considérons qu'il s'agit d'une réaction entre l'oxygène et la particule, se produisant d'abord à la surface extérieure de la particule. Lors de la progression de la réaction (pyrolyse, combustion), un front réactionnel pénètre à l'intérieur de la particule et laisse derrière une couche de produits à la surface (oxydes, cendres). Ainsi, à tout moment, il existe un noyau de

matière non réagi dont le diamètre rétrécit durant la réaction, comme il est indiqué dans la figure 5.2. Selon laquelle les particules solides sont entourées par une couche de composés solides et gazeux constituant la couche limite, les étapes du processus et les vitesses de consommation du solide sont différentes [9, 10].

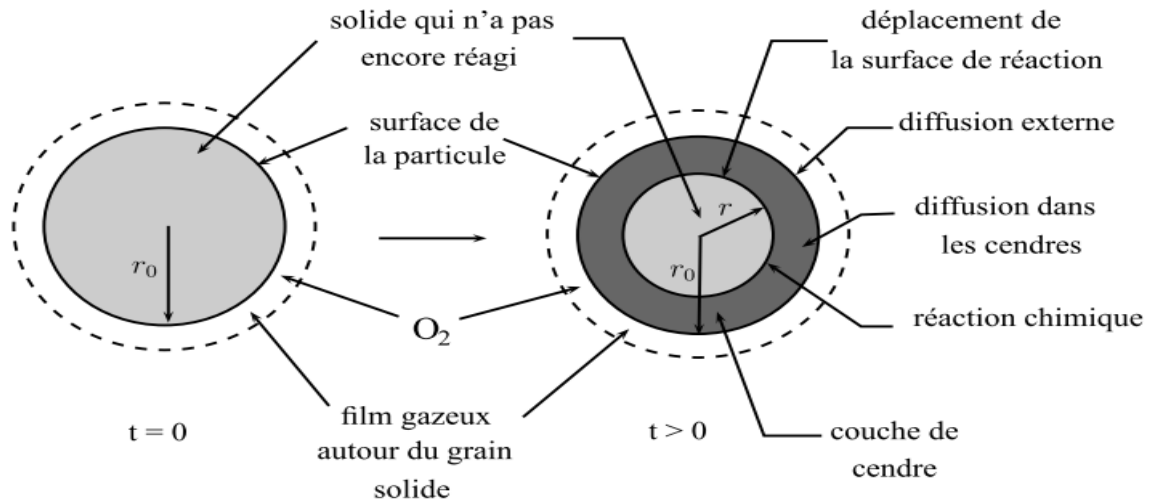


Figure 5.2 : Schéma du modèle de décomposition à cœur rétrécissant.

Ce modèle présente les trois grands régimes suivants : le régime de diffusion externe de l'oxygène dans la couche limite, le régime de diffusion dans les cendres et le régime chimique (voir la figure 5.2).

5.2.2. Modèle de Higbie : Modèle de pénétration

En 1935, Higbie proposa un modèle basé sur l'idée que des éléments issus du cœur du fluide viennent périodiquement séjourner au voisinage de l'interface [11, 12]. Au contraire du modèle de la double couche de Lewis et Whitman, ces éléments ne stagnent pas au voisinage de l'interface mais vont seulement y séjourner pendant un temps fini t_c durant lequel le soluté diffuse à travers l'interface. Au-delà de ce temps de contact, les éléments de l'interface repartent vers le cœur du bain qui lui est supposé parfaitement agité (figure 5.3).

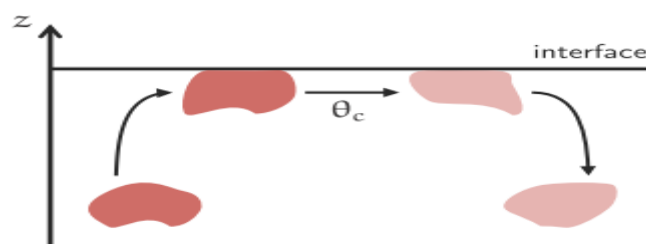


Figure 5.3 : Modèle de pénétration de Higbie [13].

Le transfert du soluté étant régi par l'équation de la diffusion, son intégration permet d'obtenir la densité de flux de masse instantanée. L'expression de la densité de flux de masse moyenne sur un temps t_c permet d'obtenir l'expression du coefficient de transfert (k_t).

$$k_t = 2 \sqrt{\frac{D}{2\pi t_c}} \quad (\text{eq. 5.4})$$

5.2.3. Modèle de Danckwerts : Modèle de renouvellement de surface

La théorie d'Higbie a été amendée en 1951 par Danckwerts [14, 15]. Comme dans le modèle de pénétration, l'interface est supposée être constituée d'éléments de fluide venant du cœur du bain parfaitement agité. Seulement, Danckwerts estime que ces éléments ne sont pas exposés à l'interface durant un temps constant, mais que la probabilité de remplacement d'un élément est indépendante du temps. Le temps de séjour d'un élément à l'interface suit alors une loi exponentielle dont la densité de probabilité s'écrit :

$$f(t) = se^{-st} \quad (\text{eq. 5.5})$$

Son temps moyen de séjour est $1/s$ conduisant à un coefficient de transfert de masse donné par :

$$k = \sqrt{Ds} \quad (\text{eq. 5.6})$$

5.2.4. Shrinking core model : Modèle de la sphère à noyau rétrécissant

Selon ce modèle [16], lorsqu'une particule solide réagit avec le gaz qui l'entoure, la réaction se produit en surface de la particule. Il apparaît une zone bien délimitée qui séparerait la partie convertie du solide de la partie n'ayant pas encore réagi. Ce front de réaction migre ensuite vers le centre de la particule, et au fur à mesure que la partie non réagie diminue. Deux mécanismes peuvent contrôler la vitesse : l'attaque et la destruction du noyau n'ayant pas réagi (contrôle cinétique), et la diffusion du réactif gazeux dans la couche de produit (contrôle diffusionnel). Ce modèle est reconnu et très utilisé en chimie et en métallurgie ; il est décrit notamment par Levenspiel (1999) [17]. La figure suivante donne une description :

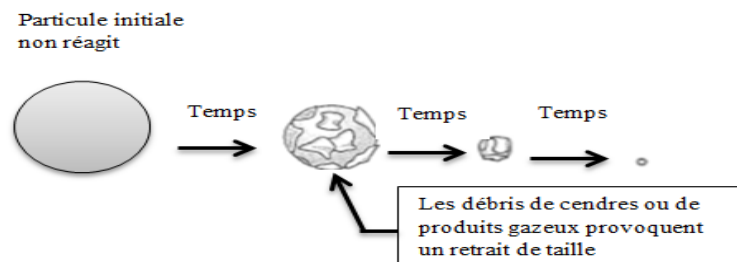


Figure 5.4 : Schéma descriptif du modèle du cœur rétrécissant [16].

Pour ce modèle, le réactif solide a une porosité assez faible et pratiquement imperméable au gaz. Les fragments de solide formés par failles et fissurations à la surface de la particule réagissent alors très rapidement, le front de réaction laissant finalement une couche de solide totalement converti. Pour une stœchiométrie du type : $aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow cC_{(g)}$ il n'y a pas de formation de produits solides et les trois étapes suivantes se succèdent :

- Première étape : diffusion du réactif A de la phase gaz dans le film stagnant à la surface du solide ;
- Deuxième étape : réaction à la surface entre le réactif A et le solide ;
- Troisième étape : diffusion des produits de la réaction jusqu'à la phase fluide proprement dite.

En considérant R le rayon initial de la particule sphérique, r_c le rayon de la particule partiellement convertie, X la conversion à l'instant t , k la constante cinétique de la réaction entre A et le solide à la surface, deux types de lois sont obtenus :

Dans le cas d'un *contrôle chimique*, la particule peut être représentée de la manière suivante:

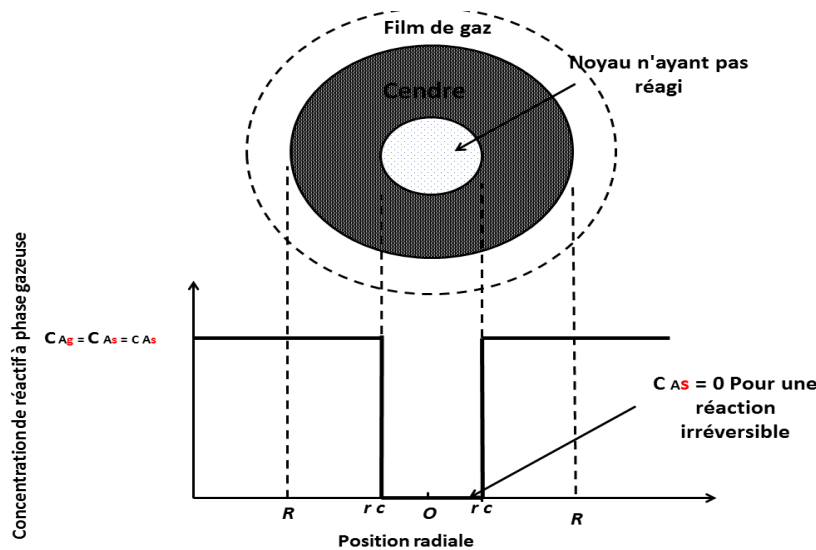


Figure 5.5 : Représentation de la particule réactive lorsque la réaction est sous contrôle chimique [17].

On définit un temps caractéristique chimique τ_c tel que

$$\tau_c = \frac{\rho_B R}{b \cdot k \cdot C_A} \quad (\text{eq. 5.7})$$

Il vient alors la loi de vitesse :

$$\frac{t}{\tau_c} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{eq. 5.8})$$

Dans le cas d'un *contrôle diffusionnel*, la concentration des réactifs et des produits de la réaction entre la particule à cœur rétrécissant et le fluide peut être représentée par :

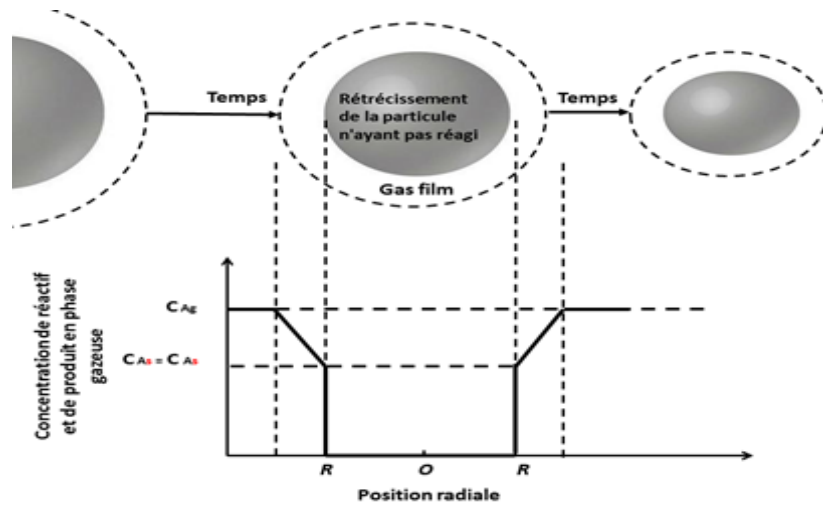


Figure 5.6 : Représentation des concentrations des réactifs et produits dans le cas d'un contrôle diffusionnel [17].

On définit un temps caractéristique diffusionnel τ_d tel que :

$$\tau_d = \frac{\rho_B R_0^2}{b.k.C_A} \quad (\text{eq. 5.9})$$

Il vient alors la loi de vitesse :

$$\frac{t}{\tau_d} = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = 1 - (1 - X)^{2/3} \quad (\text{eq. 5.10})$$

La cinétique de réaction ainsi que la nature du contrôle cinétique des réactions fluide-solide est influencée par la taille de la particule et par la température [17].

- Influence de la température : les processus chimiques sont d'ordinaire plus sensibles à des variations de température que les processus physiques de diffusion. Faire varier la température lors des expériences donne donc des informations sur la nature du contrôle cinétique.
- Influence de la taille de particule : dans le cas d'un contrôle diffusionnel de la cinétique, le temps est proportionnel au rayon avec un exposant allant de 1,5 à 2 (l'exposant diminuant lorsque le nombre de Reynolds augmente). Dans le cas d'un contrôle chimique, il est proportionnel au rayon.

La simplicité des équations et la facilité de comparaison du modèle avec l'expérience ont largement contribué au succès de cette description. Elle représente par ailleurs assez bien la réalité dans un grand nombre de situations. Cependant, quelques observations

empiriques la rendent critiquable (la délimitation entre la couche de produit et la surface du solide non encore réagi n'est pas toujours aussi claire, et cette couche de produit peut parfois s'étendre à toute la particule).

Ce modèle a été choisi pour modéliser la réaction de dissolution du Pb et ses oxydes (PbO, PbO₂ et Pb₃O₄) par les différents acides organiques testés (formique, acétique, propionique, malique, malonique et citrique).

5.3. ETUDE CINÉTIQUE DE LA DISSOLUTION DU Pb ET SES OXYDES

Dans le but de déterminer le mécanisme réactionnel, la constante de vitesse et l'énergie d'activation une étude cinétique a été effectuée en utilisant les résultats expérimentaux trouvés précédemment.

5.3.1. Détermination du régime cinétique de la dissolution de Pb et PbO

Cette étude a été menée en milieu agité. D'après la littérature, la vitesse d'une réaction entre un solide et un liquide peut être décrite par un modèle hétérogène. Ce modèle hétérogène stipule que la vitesse d'une réaction peut être contrôlée soit par la diffusion à travers le film liquide, soit par la diffusion à travers la couche de produit ou par réaction chimique. Levenspiel 1999 [17] a proposé un modèle théorique qui permet de déterminer l'étape limitante. Ainsi pour une particule sphérique, non poreuse, la fraction x du solide dissout en fonction du temps t est donnée comme suit :

- Pour un processus contrôlé par la diffusion à travers le film liquide

$$k.t = x$$

Avec : $x = G_1$, donc l'équation peut s'écrire

$$K.t = G_1 \tag{eq. 5.11}$$

- Pour un processus contrôlé par la diffusion à travers la couche de produits

$$k.t = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$$

Avec : $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = G_2$, donc l'équation peut s'écrire

$$K.t = G_2 \tag{eq. 5.12}$$

- Pour un processus contrôlé par la réaction chimique

$$k.t = 1 - (1-x)^{1/3}$$

Avec : $1 - (1-x)^{1/3} = G_3$, donc l'équation peut s'écrire

$$K.t = G_3 \tag{eq. 5.13}$$

La fraction x représente la fraction molaire évaluée par le rapport $\frac{n_{Pb^{2+}}}{n_{PbO}}$, où $n_{Pb^{2+}}$ est déterminé par titrage selon la relation (2.2).

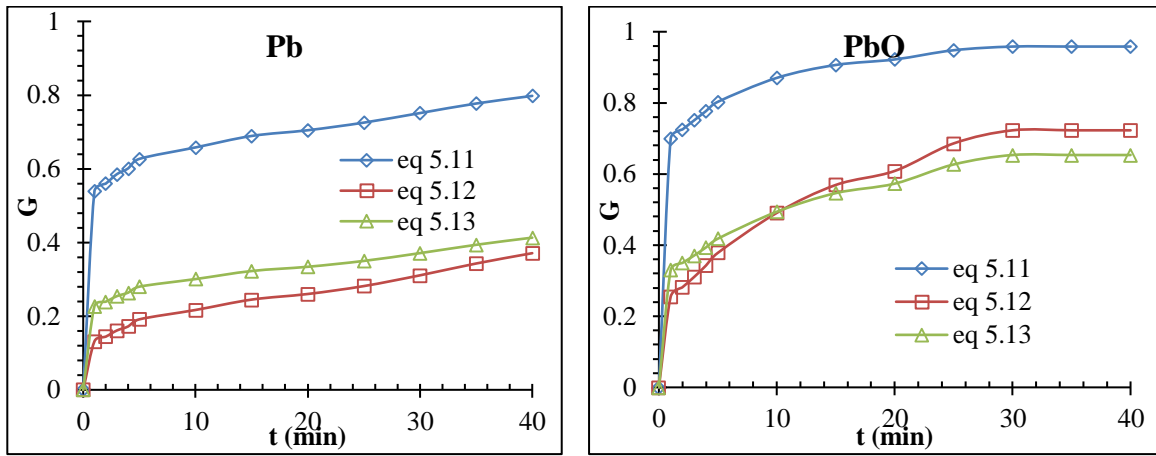


Figure 5.7 : Evolution de G en fonction du temps pour Pb et PbO en présence de l'acide acétique et à $25^{\circ}C$.

Selon les courbes de la figure 5.7, il a été trouvé que le modèle de Levenspiel tel qu'il est ne peut pas être appliqué pour déterminer le régime cinétique de la dissolution du Pb en poudre par les différents acides testés avec les différentes températures. En effet, les trois équations ne donnent pas de droites passant par l'origine. Par conséquent, une modification mathématique des trois équations a été effectuée pour atteindre une meilleure linéarité. Cette opération a permis d'aboutir au modèle « modifié » représenté ainsi :

- Pour un processus contrôlé par la diffusion à travers le film liquide

$$\ln x = \ln t + \ln k \quad (\text{eq. 5.11 bis})$$

- Pour un processus contrôlé par la diffusion à travers la couche de produits

$$\frac{-\left[3(1-x)^{\frac{2}{3}}+2(1-x)\right]}{t} = \frac{-1}{t} + k \quad (\text{eq. 5.12 bis})$$

- Pour un processus contrôlé par la réaction chimique

$$\frac{-(1-x)^{1/3}}{t} = \frac{-1}{t} + k \quad (\text{eq. 5.13 bis})$$

Que l'on peut représenter également simplifié par l'écriture suivante :

$$G'_1 = \ln t + \ln k \quad \text{d'où } G'_1 = \ln x$$

$$G'_2 = \frac{-1}{t} + k \quad \text{d'où } G'_2 = \frac{-\left[3(1-x)^{\frac{2}{3}}+2(1-x)\right]}{t}$$

$$G'_3 = \frac{-1}{t} + k \quad \text{d'où } G'_3 = \frac{-(1-x)^{1/3}}{t}$$

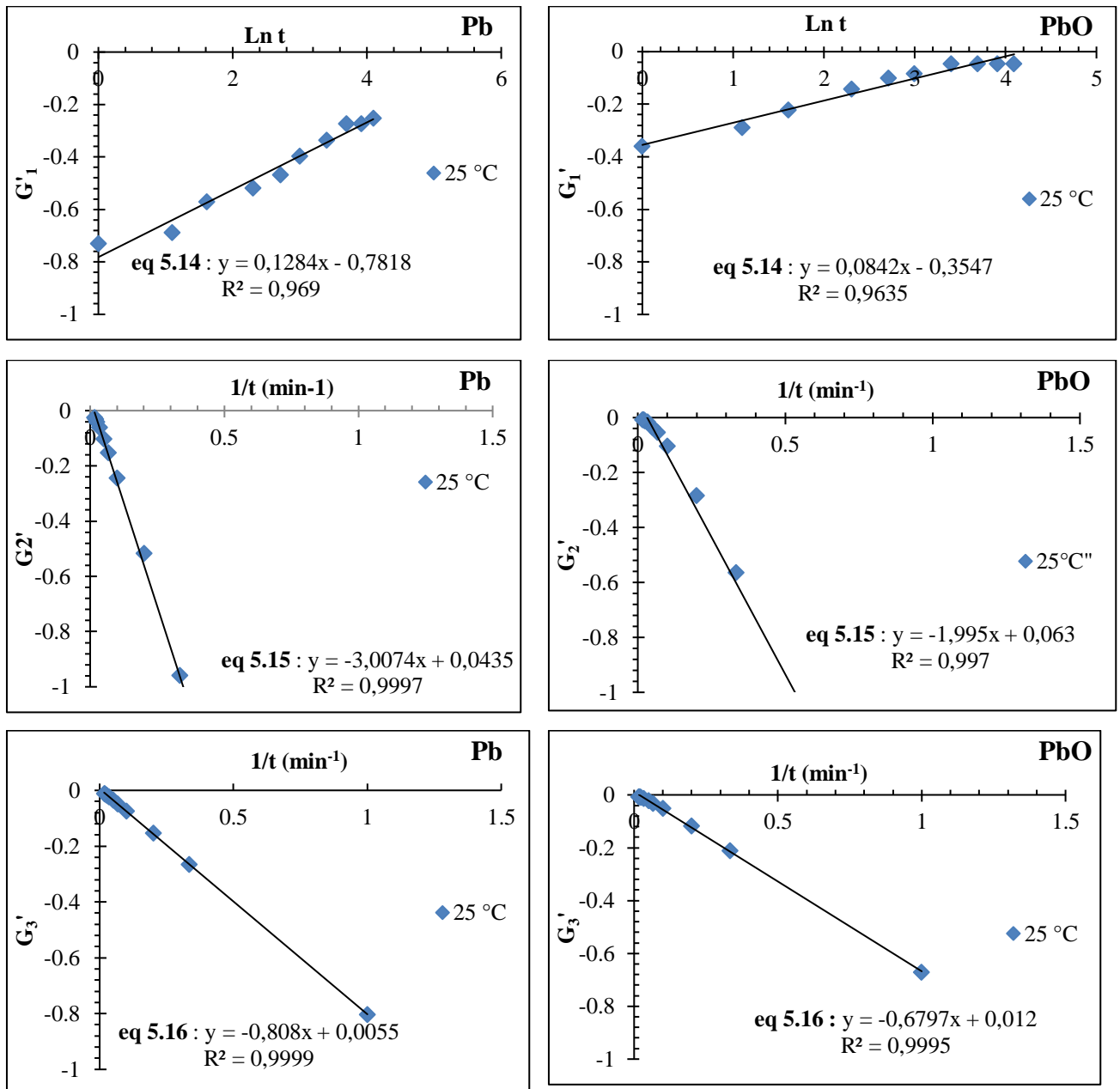


Figure 5.8 : Evolution de G' en fonction du temps pour Pb et PbO en présence de l'acide acétique et à 25°C.

La figure 5.8 montre les résultats obtenus en représentant la quantité G' en fonction du temps pour Pb et PbO. Effectivement, il a été obtenu une meilleure linéarité avec les trois équations du modèle « modifié ». L'examen de ces courbes suggère que le régime diffusionnel dans la phase fluide n'est pas limitant. En revanche, les deux autres étapes donnent des variations linéaires avec des coefficients de corrélations élevées. Ce qui rend la décision difficile entre les deux processus. Néanmoins, il est possible de considérer le régime diffusionnel à travers la couche de produits comme limitant la cinétique étant donné que les expérimentations ont été menées avec agitation mécanique qui provoque une situation

hydrodynamique « turbulente » où la vitesse varie selon la position des particules dans le réacteur [18-21]. De plus, il est établi que, autour du réacteur, en dessous des pâles de l'agitateur, la vitesse du mouvement du fluide est faible. Par conséquent, cela permet de déduire que le régime diffusionnel peut être prépondérant. Aussi, en se basant sur l'équation 5.12 bis, représentant le régime diffusionnel, il a été possible de déterminer la constante de vitesse k .

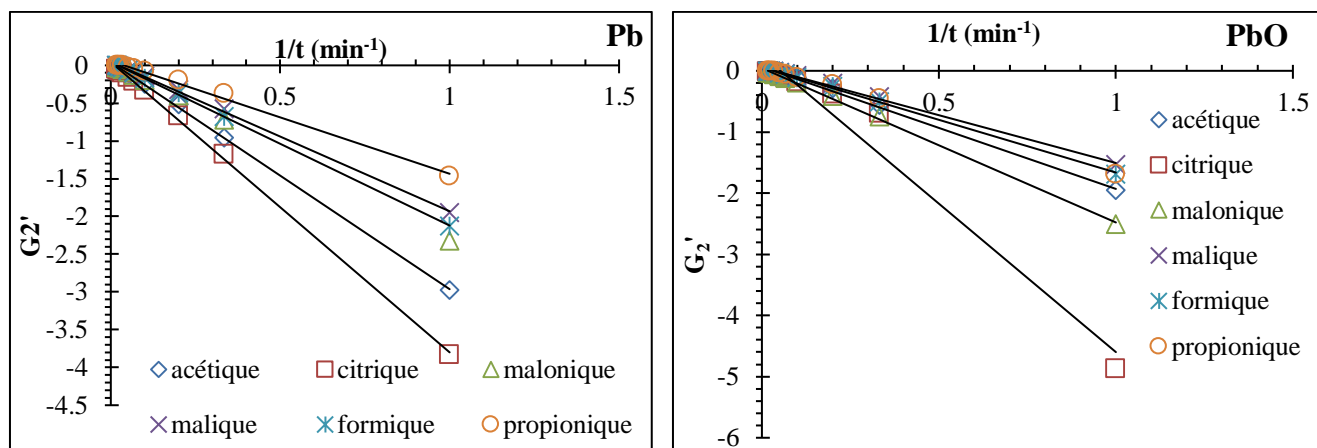


Figure 5.9 : Résultats obtenus en adoptant l'équation modifiée du régime chimique pour les différents acides. ($C_{\text{acide}} = 0,005\text{M}$; $w = 350$ tr/min ; $m_{\text{Pb}} = 0,1\text{g}$; $m_{\text{PbO}} = 0,1077\text{g}$; $V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Pour alléger la lecture des résultats, on ne donne que les résultats avec une seule température pour chaque acide. L'ensemble des figures sont données en annexe 1. En revanche, le tableau 5.1 regroupe l'ensemble des équations données par la régression linéaire permettant de tirer les valeurs de la constante de vitesse k . Les résultats obtenus en adoptant l'équation modifiée $G'_2 = f\left(\frac{1}{t}\right)$ du régime chimique pour les différents acides à 25°C sont représenté sur la figure 5.9 pour le cas du Pb et PbO.

Les résultats montrent que la dissolution du plomb et son monoxyde par les six acides organiques testés est contrôlée par la diffusion à travers la couche de produits (eq 5.12 bis) avec les six températures.

5.3.2. Détermination du régime cinétique de la dissolution de PbO_2 et Pb_3O_4

La détermination du régime limitant la cinétique de la dissolution de PbO_2 et Pb_3O_4 a été réalisée en suivant la même démarche précédente.

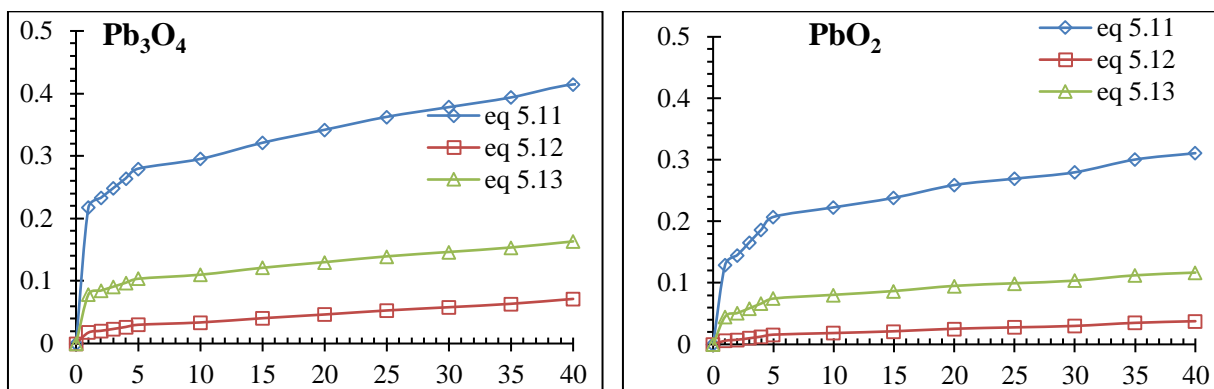
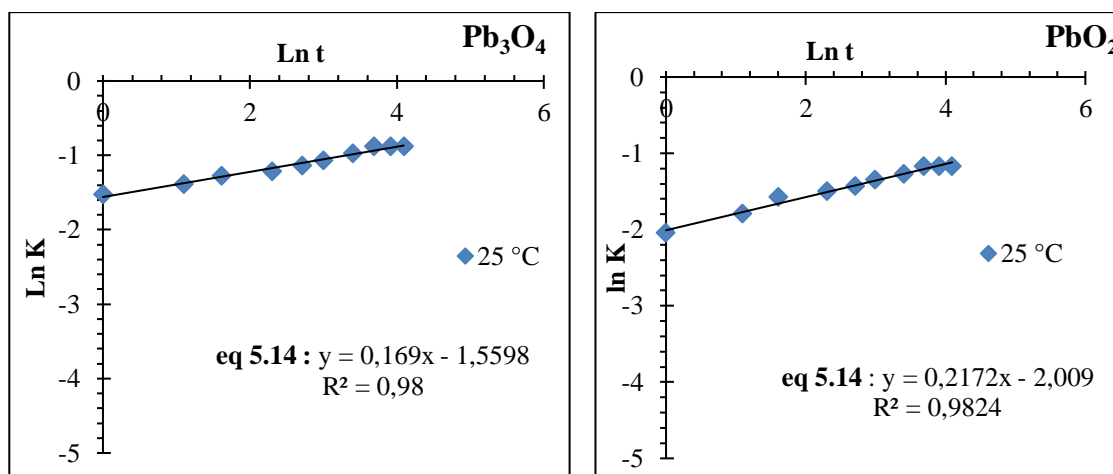


Figure 5.10 : Représentation graphique des modèles qui peuvent contrôler la dissolution du Pb_3O_4 et PbO_2 avec l'acide acétique et à $25^\circ C$

Les résultats de la figure 5.10 montrent que le modèle de Levenspiel ne permet pas de déterminer l'étape limitant la cinétique, étant donné que les trois équations ne donnent pas de droites passant par l'origine. Et ceci est valable pour toutes les expérimentations dont les représentations graphiques sont données en annexe 2. A cet effet, il a été essayé les équations « modifiées » du modèle, comme le montre à titre indicatif, la figure 5.11, où une meilleure linéarité a été obtenue. L'ensemble des graphiques relatifs aux acides et aux températures est donné en annexe 1.



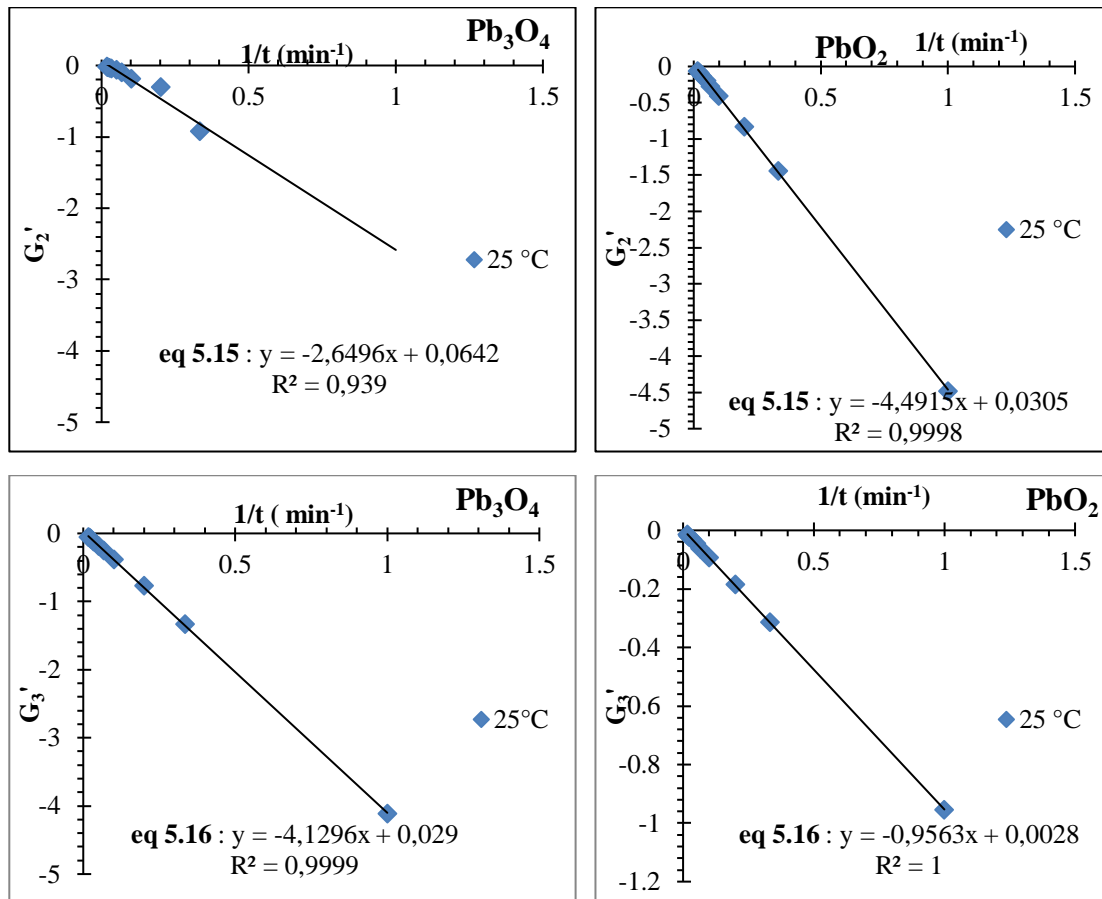


Figure 5.11 : Représentation graphique des trois régimes qui peuvent contrôler la dissolution du Pb_3O_4 et PbO_2 avec l'acide acétique et à $25^\circ C$.

L'examen de ces courbes, nous a permis de conclure également que c'est le régime diffusionnel qui contrôle la réaction. Aussi c'est l'équation 2.12 bis qui a été utilisée pour déterminer la constante de vitesse.

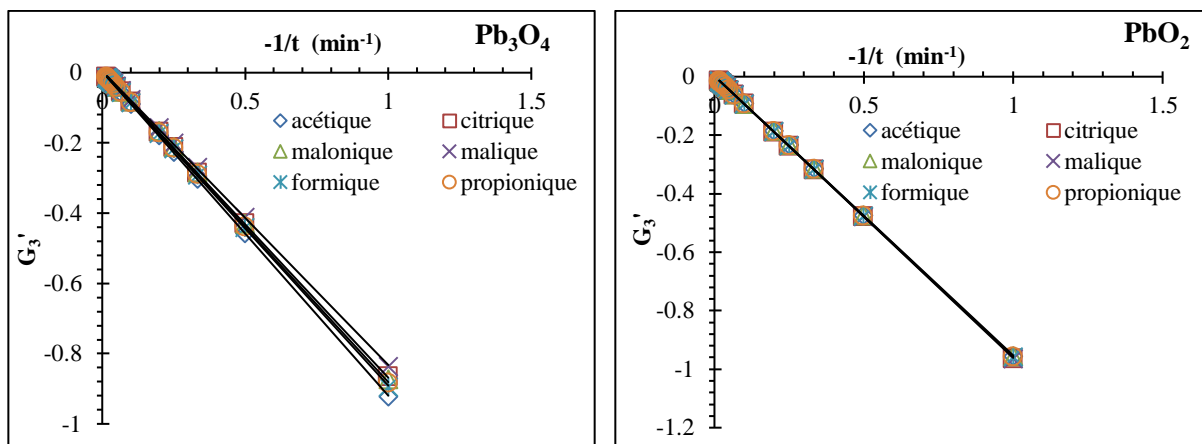


Figure 5.12 : Application du modèle de Levenspiel sur les résultats obtenus dans le cas du Pb_3O_4 et PbO_2 ($C_{acide}=0,05M$; $w= 0tr/min$; $m_{Pb_3O_4} = 0,1103g$; $m_{PbO_2} = 0,1152g$; $V_{solution} = 250mL$; $T = 25^\circ C$).

Tableau 5.1 : Equations données par la régression linéaire

Lixiviants	T (°C)	Pb	PbO	Pb ₃ O ₄	PbO ₂
Formique	25	$y = -2,1657x + 0,0444$ $R^2 = 0,9998$	$y = -1,592x + 0,048$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8667x + 0,0026$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,533x + 0,024$ $R^2 = 0,999$
	30	$y = -2,1135x + 0,049$ $R^2 = 0,9994$	$y = -1,730x + 0,051$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8757x + 0,0027$ $R^2 = 0,998$	$y = -4,492x + 0,026$ $R^2 = 0,999$
	35	$y = -2,0084x + 0,0516$ $R^2 = 0,9989$	$y = -1,478x + 0,051$ $R^2 = 0,996$	$y = -0,8569x + 0,0028$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,431x + 0,028$ $R^2 = 0,999$
	40	$y = -1,7758x + 0,0538$ $R^2 = 0,9984$	$y = -1,364x + 0,052$ $R^2 = 0,995$	$y = -0,8841x + 0,0029$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,283x + 0,029$ $R^2 = 0,999$
	45	$y = -1,6628x + 0,0538$ $R^2 = 0,9974$	$y = -1,222x + 0,055$ $R^2 = 0,993$	$y = -0,8939x + 0,003$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,391x + 0,033$ $R^2 = 0,999$
	50	$y = -1,9052x + 0,0585$ $R^2 = 0,9978$	$y = -1,099x + 0,059$ $R^2 = 0,986$	$y = -0,8464x + 0,0031$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,391x + 0,033$ $R^2 = 0,999$
Acétique	25	$y = -3,0074x + 0,0435$ $R^2 = 0,9997$	$y = -1,307x + 0,061$ $R^2 = 0,990$	$y = -4,129x + 0,029$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,491x + 0,030$ $R^2 = 0,999$
	30	$y = -2,9337x + 0,0445$ $R^2 = 0,9997$	$y = -1,995x + 0,063$ $R^2 = 0,997$	$y = -3,804x + 0,031$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,366x + 0,032$ $R^2 = 0,999$
	35	$y = -2,8431x + 0,0461$ $R^2 = 0,9996$	$y = -1,867x + 0,065$ $R^2 = 0,997$	$y = -3,933x + 0,0314$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,43x + 0,033$ $R^2 = 0,999$
	40	$y = -2,7417x + 0,0472$ $R^2 = 0,9993$	$y = -1,759x + 0,066$ $R^2 = 0,995$	$y = -3,999x + 0,032$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,302x + 0,033$ $R^2 = 0,999$
	45	$y = -2,6703x + 0,048$ $R^2 = 0,9992$	$y = -1,537x + 0,066$ $R^2 = 0,992$	$y = -3,867x + 0,032$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,152x + 0,033$ $R^2 = 0,999$
	50	$y = -2,5753x + 0,0487$ $R^2 = 0,9992$	$y = -1,537x + 0,066$ $R^2 = 0,992$	$y = -4,065x + 0,032$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,152x + 0,033$ $R^2 = 0,999$
Propionique	25	$y = -0,9908x + 0,0524$ $R^2 = 0,9865$	$y = -1,220x + 0,051$ $R^2 = 0,994$	$y = -0,8666x + 0,0026$ $R^2 = 0,997$	$y = -4,533x + 0,025$ $R^2 = 0,999$
	30	$y = -1,1202x + 0,0578$ $R^2 = 0,9884$	$y = -1,4804x + 0,0534$ $R^2 = 0,9969$	$y = -0,8509x + 0,0027$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,491x + 0,025$ $R^2 = 0,999$
	35	$y = -1,4941x + 0,0585$ $R^2 = 0,9944$	$y = -1,367x + 0,054$ $R^2 = 0,995$	$y = -0,8759x + 0,0028$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,428x + 0,024$ $R^2 = 0,999$
	40	$y = -1,2104x + 0,0597$ $R^2 = 0,9898$	$y = -1,589x + 0,057$ $R^2 = 0,996$	$y = -0,8842x + 0,003$ $R^2 = 0,995$	$y = -4,384x + 0,025$ $R^2 = 0,999$
	45	$y = -1,2989x + 0,0621$ $R^2 = 0,9907$	$y = -1,099x + 0,057$ $R^2 = 0,987$	$y = -0,8467x + 0,0034$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,32x + 0,028$ $R^2 = 0,999$
	50	$y = -1,4108x + 0,0628$ $R^2 = 0,9917$	$y = -1,723x + 0,060$ $R^2 = 0,995$	$y = -0,8382x + 0,0036$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,278x + 0,029$ $R^2 = 0,999$
Malonique	25	$y = -2,3446x + 0,0343$ $R^2 = 0,9993$	$y = -2,523x + 0,044$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8724x + 0,004$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,327x + 0,030$ $R^2 = 0,999$
	30	$y = -2,2516x + 0,0436$ $R^2 = 0,9989$	$y = -2,110x + 0,046$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8661x + 0,0038$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,429x + 0,031$ $R^2 = 0,999$
	35	$y = -2,052x + 0,046$ $R^2 = 0,9986$	$y = -2,212x + 0,047$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8618x + 0,0041$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,389x + 0,031$ $R^2 = 0,999$
	40	$y = -2,1771x + 0,0476$ $R^2 = 0,9983$	$y = -2,426x + 0,047$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8523x + 0,0042$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,327x + 0,030$ $R^2 = 0,999$
	45	$y = -1,9729x + 0,0515$ $R^2 = 0,9972$	$y = -1,982x + 0,050$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8428x + 0,0043$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,238x + 0,030$ $R^2 = 0,999$
	50	$y = -1,8985x + 0,053$ $R^2 = 0,9976$	$y = -2,308x + 0,050$ $R^2 = 0,998$	$y = -0,8331x + 0,0047$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,174x + 0,031$ $R^2 = 0,999$
Malique	25	$y = -1,6372x + 0,037$ $R^2 = 0,9855$	$y = -0,868x + 0,052$ $R^2 = 0,976$	$y = -0,7708x + 0,0045$ $R^2 = 0,9999$	$y = -4,323x + 0,027$ $R^2 = 0,999$
	30	$y = -1,9788x + 0,0468$ $R^2 = 0,9991$	$y = -1,001x + 0,052$ $R^2 = 0,987$	$y = -0,7847x + 0,0045$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,387x + 0,029$ $R^2 = 0,999$
	35	$y = -1,9016x + 0,0551$ $R^2 = 0,9978$	$y = -1,189x + 0,053$ $R^2 = 0,992$	$y = -0,7981x + 0,0047$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,257x + 0,030$ $R^2 = 0,999$
	40	$y = -1,7954x + 0,0546$ $R^2 = 0,9975$	$y = -1,308x + 0,054$ $R^2 = 0,994$	$y = -0,8112x + 0,0046$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,473x + 0,031$ $R^2 = 0,999$
	45	$y = -1,5282x + 0,0621$ $R^2 = 0,9944$	$y = -1,563x + 0,055$ $R^2 = 0,996$	$y = -0,8243x + 0,0047$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,473x + 0,031$ $R^2 = 0,999$
	50	$y = -1,4432x + 0,0614$ $R^2 = 0,9937$	$y = -1,452x + 0,057$ $R^2 = 0,995$	$y = -0,8371x + 0,0048$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,473x + 0,031$ $R^2 = 0,999$

Citrique	25	$y = -3,0661x + 0,036$ $R^2 = 0,9998$	$y = -4,853x + 0,0254$ $R^2 = 0,962$	$y = -3,559x + 0,025$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,594x + 0,022$ $R^2 = 0,999$
	30	$y = -3,2923x + 0,0384$ $R^2 = 0,9996$	$y = -2,211x + 0,046$ $R^2 = 0,998$	$y = -3,467x + 0,028$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,510x + 0,025$ $R^2 = 0,999$
	35	$y = -3,1572x + 0,039$ $R^2 = 0,9997$	$y = -2,012x + 0,052$ $R^2 = 0,998$	$y = -3,060x + 0,032$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,235x + 0,028$ $R^2 = 0,999$
	40	$y = -3,3801x + 0,0407$ $R^2 = 0,9994$	$y = -2,1117x + 0,0524$ $R^2 = 0,9982$	$y = -3,2916x + 0,0337$ $R^2 = 0,9997$	$y = -4,387x + 0,028$ $R^2 = 0,999$
	45	$y = -3,8429x + 0,0427$ $R^2 = 0,9992$	$y = -1,939x + 0,054$ $R^2 = 0,998$	$y = -3,379x + 0,034$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,300x + 0,029$ $R^2 = 0,999$
	50	$y = -3,3785x + 0,0507$ $R^2 = 0,9987$	$y = -1,939x + 0,054$ $R^2 = 0,998$	$y = -3,174x + 0,035$ $R^2 = 0,999$	$y = -4,490x + 0,031$ $R^2 = 0,999$

5.3.3. Détermination de la constante de vitesse

Etant donné que la diffusion à travers la couche de produits a été retenue comme étape limitant la cinétique c'est l'équation 5.12 bis qui a servi pour évaluer la valeur de k pour toutes les expérimentations réalisées avec les différents acides et températures. En fait, la constante k qui représente l'ordonnée à l'origine, a été déduite de l'équation donnée par la régression linéaire de chaque essai. Et le tableau 5.1 regroupe l'ensemble des équations obtenues par la régression linéaire effectuée par Excel.

Les valeurs de la constante de vitesse k sont rassemblées dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Valeurs de la constante de vitesse ($k \cdot 10^3 \text{min}^{-1}$)

Solides	T(°C)	Formique	Acétique	Propionique	Malonique	Malique	Citrique
Pb	25	44,4	43,5	52,4	34,3	37,0	36,0
	30	49,0	44,5	57,8	43,6	46,8	38,4
	35	51,6	46,1	58,5	46,0	55,1	39,0
	40	53,8	47,2	59,7	47,6	54,6	40,7
	45	53,8	48,0	62,1	51,5	61,4	42,7
	50	58,5	48,7	62,8	53,0	62,1	50,7
PbO	25	48,0	61,0	51,0	44,0	52,0	25,4
	30	51,0	63,0	53,4	46,0	52,0	46,0
	35	51,0	65,0	54,0	47,0	53,0	52,0
	40	52,0	66,0	57,0	47,0	54,0	52,4
	45	55,0	66,0	57,0	50,0	55,0	54,0
	50	59,0	66,0	60,0	50,0	57,0	54,0
Pb ₃ O ₄	25	02,6	29,0	02,6	04,0	04,5	25,0
	30	02,7	31,0	02,7	03,8	04,5	28,0
	35	02,8	31,4	02,8	04,1	04,7	32,0
	40	02,9	32,0	03,0	04,2	04,6	33,7
	45	03,0	32,0	03,5	04,3	04,7	34,0
	50	03,1	32,0	03,6	04,7	04,8	35,0
PbO ₂	25	24,0	30,0	25,0	30,0	27,0	22,0
	30	26,0	32,0	25,0	31,0	28,0	25,0
	35	28,0	33,0	24,0	31,0	30,0	28,0
	40	29,0	33,0	25,0	30,0	31,0	29,0
	45	33,0	33,0	28,0	30,0	31,0	30,0
	50	33,0	33,0	29,0	30,0	31,0	31,0

Ces résultats montrent que la température est un paramètre important pouvant accélérer la dégradation du métal (oxyde). Cependant ce constat ne peut pas être généralisé pour toutes les réactions chimiques. Etant donné qu'avec les acides acétique, malonique et malique l'augmentation de la température n'a pas eu réellement d'effet notable sur la dissolution du Pb_3O_4 , surtout après les cinq minutes de réaction. En effet, des constantes des vitesses comparables ont été atteintes. Dans le cas du PbO_2 et lors du contact avec les acides acétique, malonique et propionique la température n'a pas une influence sur le processus de dissolution de l'oxyde. Ainsi, il a été trouvé que les constantes des vitesses augmentent en augmentant la température.

5.3.4. Détermination de l'énergie d'activation

Les valeurs des constantes de vitesse ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation de la dissolution du Pb et ses oxydes. A cet effet, il a été utilisé la relation d'Arrhenius :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{eq. 5.14})$$

En traçant la droite $\ln k$ en fonction de $1/T$, la pente ($-E_a/R$) donnera la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du plomb par les différents acides testés. Les résultats sont résumés dans les tableaux 5.3.

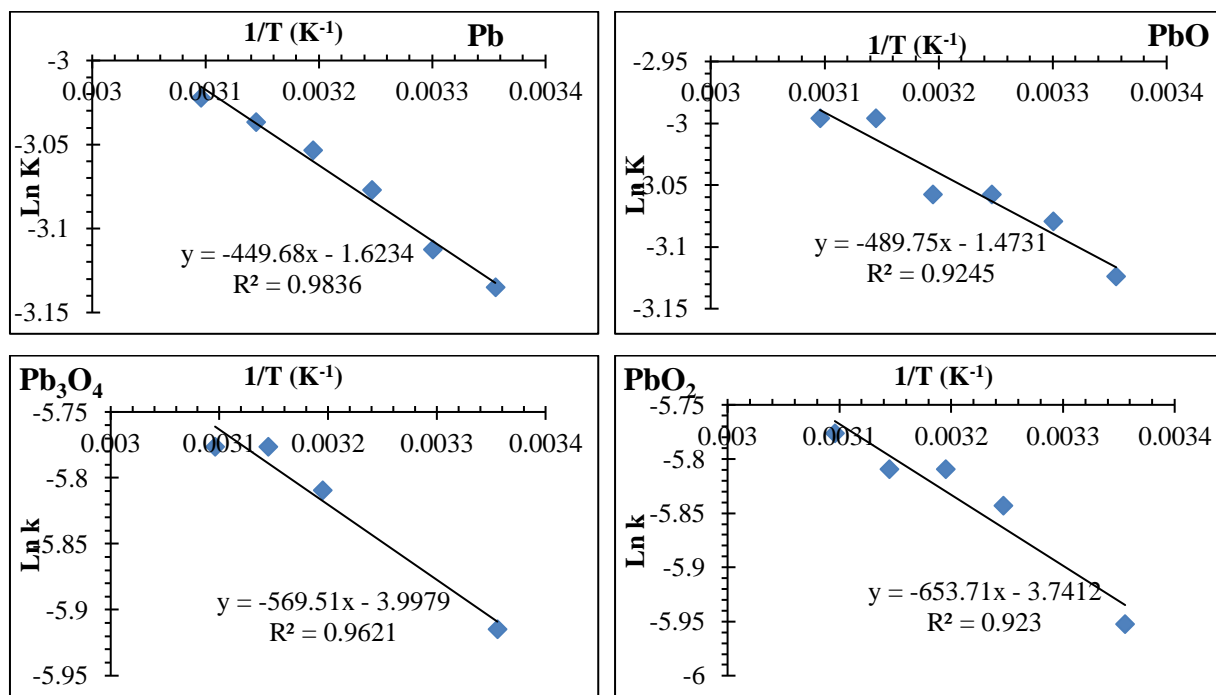


Figure 5.13 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du plomb et ses oxydes par l'acide acétique.

Tableau 5.3 : Energie d'activation (en kJ/mol) de la dissolution du Pb, PbO Pb₃O₄ et PbO₂

Acides	Pb	PbO	Pb ₃ O ₄	PbO ₂
Formique	7,81	5,82	5,63	12,19
Acétique	3,74	2,54	2,81	4,68
Propionique	5,25	4,86	7,72	6,12
Malonique	12,49	4,07	11,05	3,93
Malique	15,56	3,43	2,08	5,88
Citrique	9,42	20,10	10,70	8,38

L'examen des valeurs de l'énergie d'activation, pour toutes les réactions, sont inférieures à 25kJ/mol, ce qui confirme que la cinétique est contrôlée par le processus de diffusion, dont l'influence de la température est généralement faible.

5.4. CONCLUSION

Plusieurs modèles ont été utilisés pour décrire le mécanisme réactionnel d'un processus hétérogène. Parmi ces modèles il a été choisi d'appliquer celui de Levenspeil. En effet, l'application de ce dernier n'a pas permis de déterminer le régime qui contrôle la cinétique de la dissolution du Pb et ses oxydes. En revanche, la modification des équations mathématiques de ce modèle a permis de trouver qu'il est possible d'adopter le régime diffusionnel comme processus déterminant la cinétique en tenant compte des conditions hydrodynamiques de la solution. Cette approche a rendu le calcul de la constante de vitesse et donc, celui de l'énergie d'activation plus accessibles. Les valeurs de E_a trouvées sont comprise entre 3 et 15kJ/mol pour le Pb en poudre, 2 et 20kJ/mol pour le PbO, 2 et 11kJ/mol pour le Pb₃O₄ et entre 3 et 12kJ/mol pour le PbO₂. L'examen de ces dernières données, nous a révélé que la température n'affecte pas les réactions de dissolution du Pb et ses oxydes testés.

Références bibliographiques

- [1] A. A. Noyes and W. R. Whitney, "The rate of solution of solid substances in their own solutions.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 19, no. 12, pp. 930–934, 1897.
- [2] A. Dokoumetzidis, V. Papadopoulou, and P. Macheras, "Analysis of Dissolution Data Using Modified Versions of Noyes–Whitney Equation and the Weibull Function," *Pharm. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 256–261, 2006.
- [3] B. Delmon, Introduction à la cinétique hétérogène. Editions TECHNIP, 1969.
- [4] Y. Hattori, Y. Haruna, and M. Otsuka, "Dissolution process analysis using model-free Noyes–Whitney integral equation," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, vol. 102, pp. 227–231, 2013.
- [5] D. E. Wurster and P. W. Taylor, "Dissolution rates," *J. Pharm. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 169–175, 1965.
- [6] P. J. Skrdla, "A simple model for complex dissolution kinetics: A case study of norfloxacin," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 45, no. 2, pp. 251–256, 2007.
- [7] W. Li *et al.*, "Influence of drug physicochemical properties on absorption of water insoluble drug nanosuspensions," *Int. J. Pharm.*, vol. 460, no. 1, pp. 13–23, 2014.
- [8] A. V. Hook, "Kinetics of Sucrose Crystallization.," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 37, no. 8, pp. 782–785, 1945.
- [9] J. Villiermaux, Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs. Techniques & Documentation (Lavoisier), 1985.
- [10] J. Villiermaux, Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs, *Tec Doc*, Nancy, 1993.
- [11] E. P. Van Elk, "Gas-liquid reactions: influence of liquid bulk and mass transfer on process performance," Ph. D. thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2001.
- [12] D. G. Rao, Introduction to Biochemical Engineering. Tata McGraw-Hill Education, 2010.
- [13] C. Courtessole, "Transferts de masse aux interfaces agitées électromagnétiquement: application au retraitement de déchets nucléaires," Université de Grenoble, 2012.
- [14] P. V. Danckwerts, "Significance of liquid-film coefficients in gas absorption," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1460–1467, 1951.
- [15] Y. Fayolle, "Modélisation de l'hydrodynamique et du transfert d'oxygène dans les chenaux d'aération," thèse de Doctorat, Université de Liège, 2006.
- [16] C. Delwaulle, "Etude de la dissolution du dioxyde d'uranium en milieu nitrique: une nouvelle approche visant à la compréhension des mécanismes interfaciaux," Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2011.
- [17] O. Levenspiel, Chemical reaction engineering. Wiley Pvt. Limited, 1999.
- [18] S. A. Qureshi and J. Shabnam, "Cause of high variability in drug dissolution testing and its impact on setting tolerances" *Eur. J. Pharm. Sci.*, 12, 271 – 276, 2001.
- [19] V. A. Gray and B. B. Hubert, "Calibration of dissolution apparatus-1 and apparatus-2-what to do when your equipment fails", *Pharmacopeial Forum*, 20, 8571 – 8573, 1994.
- [20] D. M. D'Arcy, O. I. Corrigan and A. M. Healy, Hydrodynamic simulation (computational fluid dynamics) of asymmetrically positioned tablets in the paddle dissolution apparatus: impact on dissolution rate and variability *J. Pharm. Pharmacol.*, 57, 1243 – 1250, 2005.
- [21] L. Giusti, Y. L. Yang, C. N. Hewitt, The solubility and partitioning of atmospherically derived trace metals in artificial and natural waters: A review *J. Hamilton-Taylor and W. Davison, Atmos. Environ., Part A*, , 27, 1567 – 1578, 1993.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail entre dans le cadre de la problématique des déchets solides dans les décharges publiques. En effet, de nombreux composés métalliques dans les décharges peuvent générer une pollution des sols et des eaux à la suite de diverses réactions avec d'autres composés notamment les acides organiques par leurs contacts directs. Par exemple, le plomb et ses composés constituent une source sérieuse de pollution.

Ce travail a consisté en une étude cinétique de la dissolution du plomb et ses oxydes (PbO , Pb_3O_4 et PbO_2) par les acides organiques suivants : formique CH_2O_2 , acétique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, propionique $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, malonique $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, malique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ et citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. En effet, ces acides peuvent se trouver dans l'humus naturel des sols.

La première partie a concerné le comportement du plomb en poudre avec les acides organiques considérés. Il ressort des résultats expérimentaux obtenus que la dissolution du plomb par ces acides organiques ait lieu même à de faibles concentrations en acides. Cependant, il a été trouvé que la dissolution du métal est fortement dépendante de la concentration de l'acide, de la vitesse d'agitation et de la présence d'autres sels, en effet, au cours de la dissolution les protons jouent un rôle déterminant en cinétique initiale. Il a été aussi constaté que l'augmentation de la masse du substrat a fait diminuer le rendement de la dissolution. En revanche, l'augmentation de la température n'influence pas beaucoup la dissolution du métal en poudre.

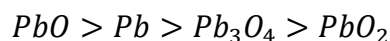
La deuxième partie a concerné le comportement du PbO en présence des acides organiques cités précédemment. Effectivement, une accélération de la réaction a été observée lorsqu'on augmente la concentration de l'acide en solution, la vitesse d'agitation et le rapport volumique L/S ; en revanche la température n'agit que faiblement. Il ressort que l'ajout du citrate de sodium a fortement accéléré la dissolution contrairement aux deux autres sels (formate et acétate de sodium). Par ailleurs, Il faut toutefois remarquer que le monoxyde de plomb est un solide facile à dissoudre même dans des conditions modérées. Cette caractéristique le rend très dangereux du point de vue environnemental s'il se retrouve jeté dans la nature.

Les autres oxydes métalliques (PbO_2 et Pb_3O_4) ont été testés avec les six acides organiques en absence d'agitation. Il a été constaté que l'augmentation de la concentration de l'acide accélère la dissolution du PbO_2 et Pb_3O_4 alors que l'augmentation de la masse du solide diminue la vitesse de dissolution des deux oxydes. Il a été aussi trouvé que les conditions hydrodynamiques (mode d'agitation, volume réactionnel) jouent un rôle sur la dissolution des oxydes. Effectivement, le volume de la solution influe sur la dissolution. En revanche la

température a eu un effet modéré sur le déroulement des réactions étudiées. Par ailleurs, un mélange équimolaire des acides organiques considérés a été testé. Dans ce cas, il a été constaté un léger effet de synergie dans le rendement de la dissolution des oxydes (PbO_2 et Pb_3O_4).

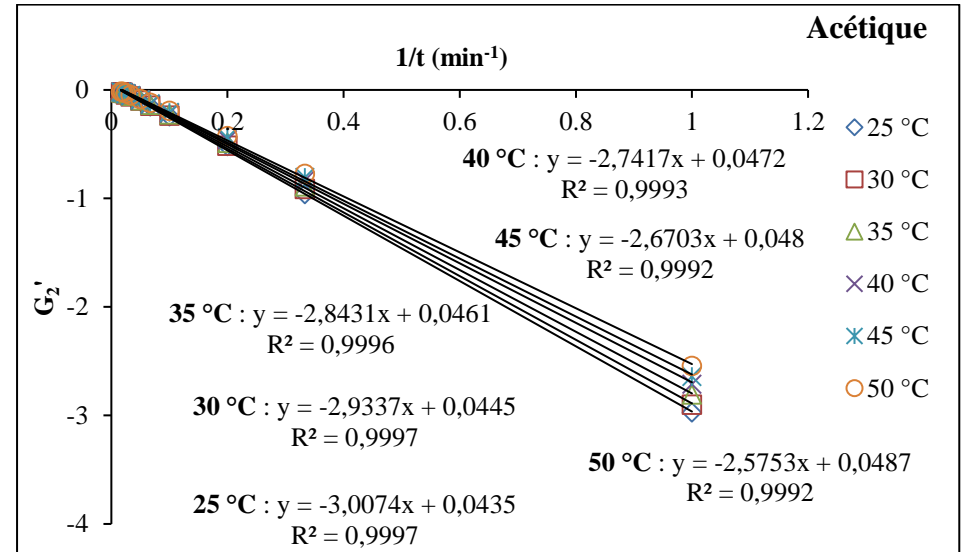
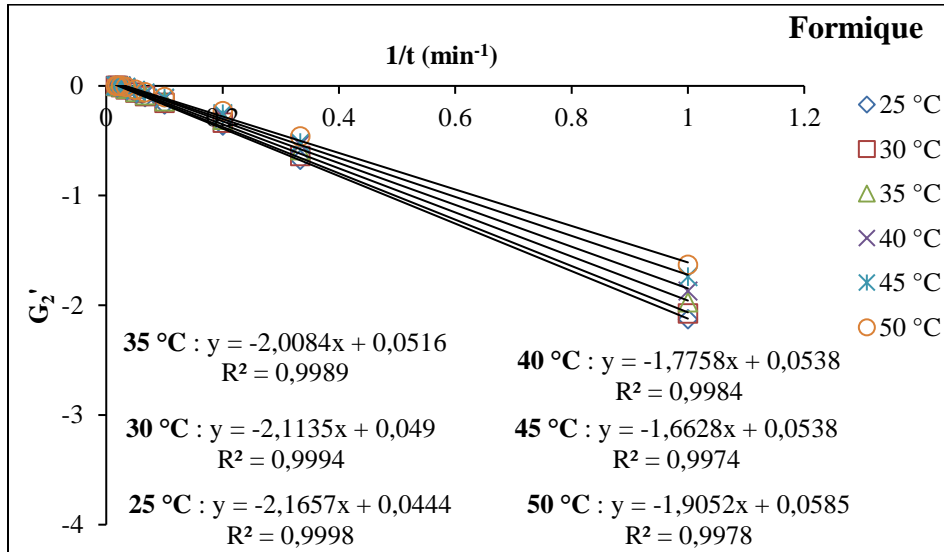
Dans l'objectif de reproduire les conditions existant dans les décharges sauvages où les déchets métalliques sont en contact permanent avec des déchets organiques en décomposition, une quatrième partie du travail a été réalisée et qui a consisté en l'étude du comportement du plomb métallique en grains en présence des acides organiques considérés. Les résultats montrent que la dégradation du plomb sous forme de grains, en adoptant le même protocole opératoire avec le Pb en poudre, est très lente quel que soit le milieu utilisé. Effectivement, le contact du métal avec des solutions concentrées d'acides organiques n'a pas provoqué la dissolution du métal. A cet effet, une étude de la dissolution du Pb en grains, sans agitation, et à température ambiante, pendant trois mois, a été réalisée. Effectivement, il a été trouvé que la présence, sur une longue durée, de ces acides organiques avec le Pb en grains peut s'avérer nocive pour l'environnement étant donné que le métal va se retrouver même dans des conditions modérées, sous forme ionique. La dissolution du grain de plomb lors du contact avec des déchets organiques en fermentation a été aussi étudiée. Il a été trouvé que le transfert de Pb^{2+} dans sol sous l'action des acides organiques produits lors de la fermentation des végétaux est possible.

Une comparaison entre les différents solides en poudre (Pb, PbO, PbO_2 et Pb_3O_4) a été effectuée dans le but d'établir une classification des rendements de dissolution obtenus avec ces acides. Il a été trouvé que, avec tous ces acides, et dans les conditions hydrodynamiques considérées, la dissolution suit globalement cet ordre :



Etant donné que le système étudié est hétérogène, les résultats expérimentaux obtenus ont été exploités selon le modèle de Levenspiel dans le but de déterminer le mécanisme réactionnel et les paramètres cinétiques. A cet effet, l'utilisation directe des équations mathématiques du modèle n'a pas permis de déterminer l'étape cinétique limitante, en revanche la modification introduite dans ces équations a permis de conclure que la diffusion fluide à travers la couche de produits (couche limite) contrôle le processus dans tous les cas étudiés. Ce qui a permis de déterminer la constante de vitesse. Par conséquent, l'énergie d'activation (E_a) a été aussi calculée en utilisant l'équation d'Arrhénius. Les valeurs de E_a trouvées sont comprises entre 3 et 15kJ/mol pour le Pb en poudre, 2 et 20kJ/mol pour le PbO, 2 et 11kJ/mol pour le Pb_3O_4 et entre 3 et 12kJ/mol pour le PbO_2 . Etant donné que ces valeurs sont très en dessous des énergies de liaisons chimiques, elles corroborent le fait que la cinétique est contrôlée par un processus diffusionnel où la température n'a pas un grand effet sur le processus.

Annexe 1



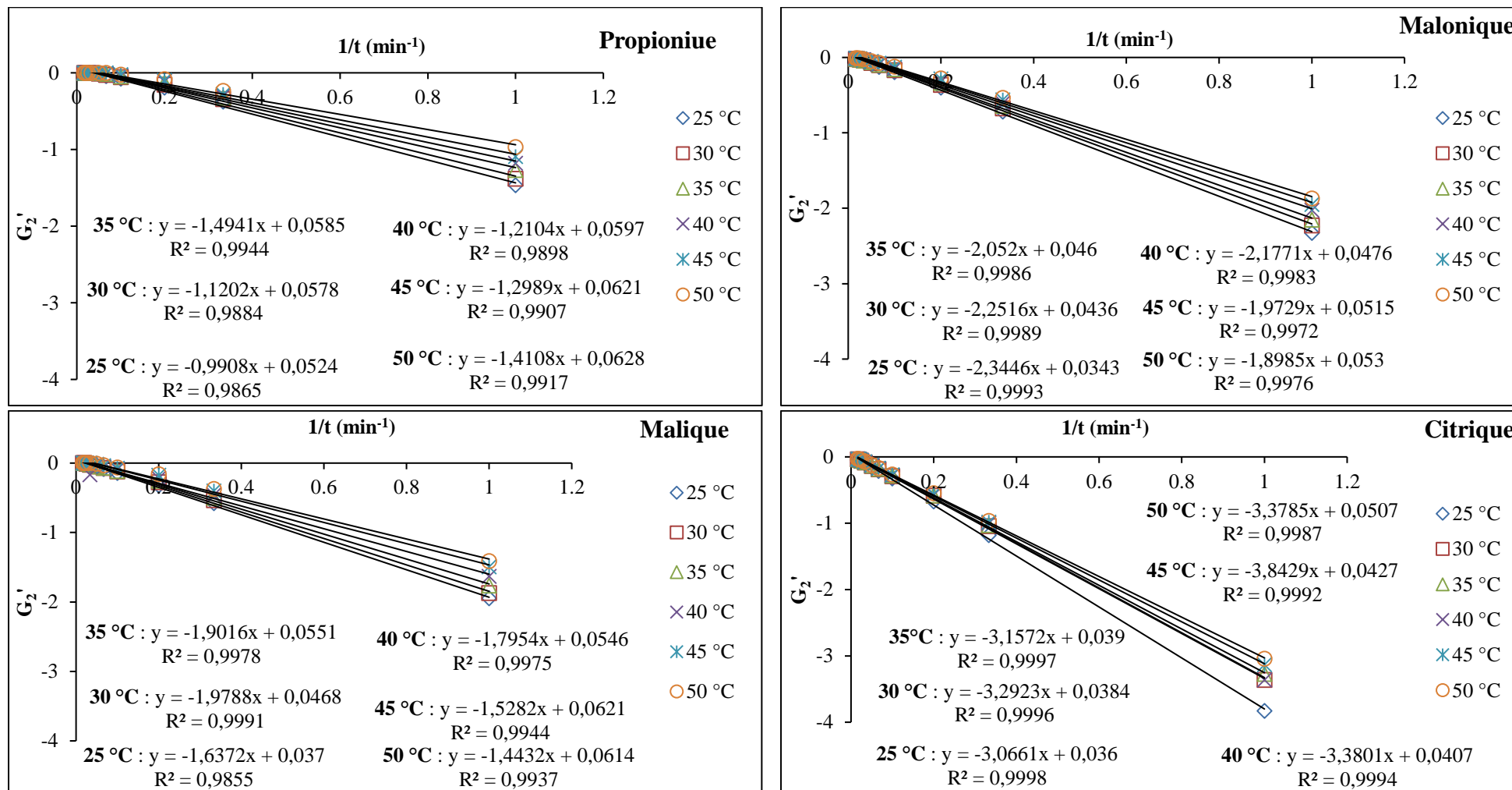
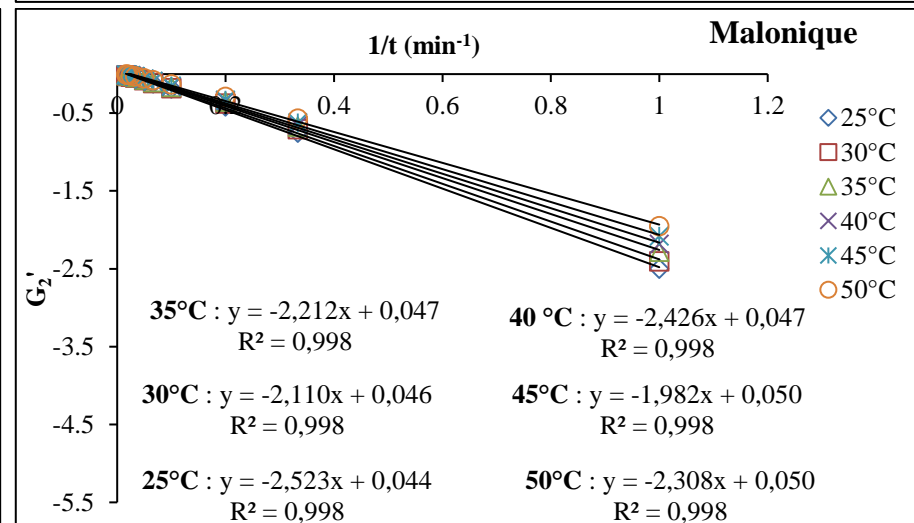
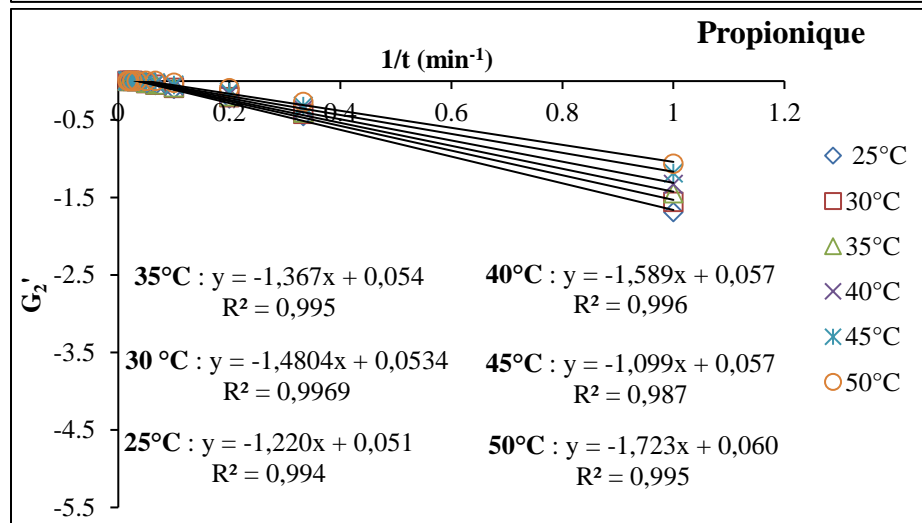
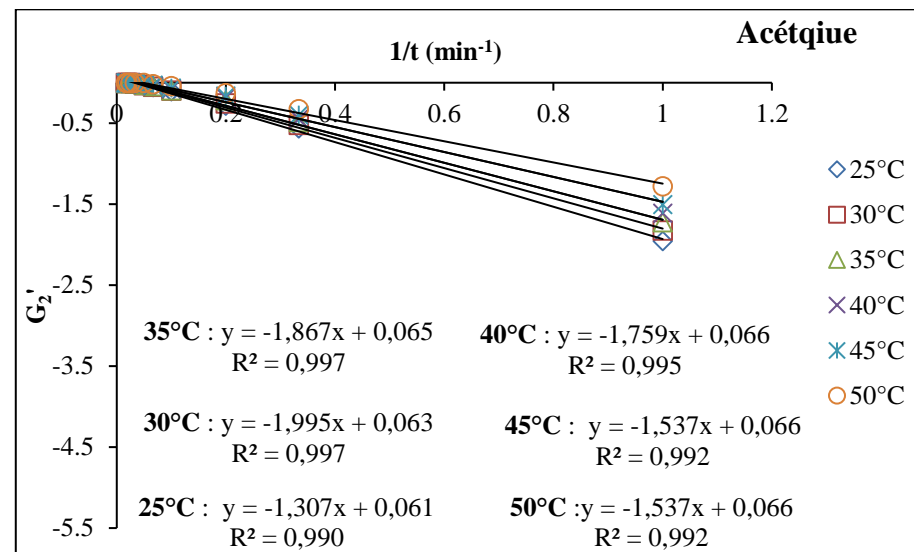
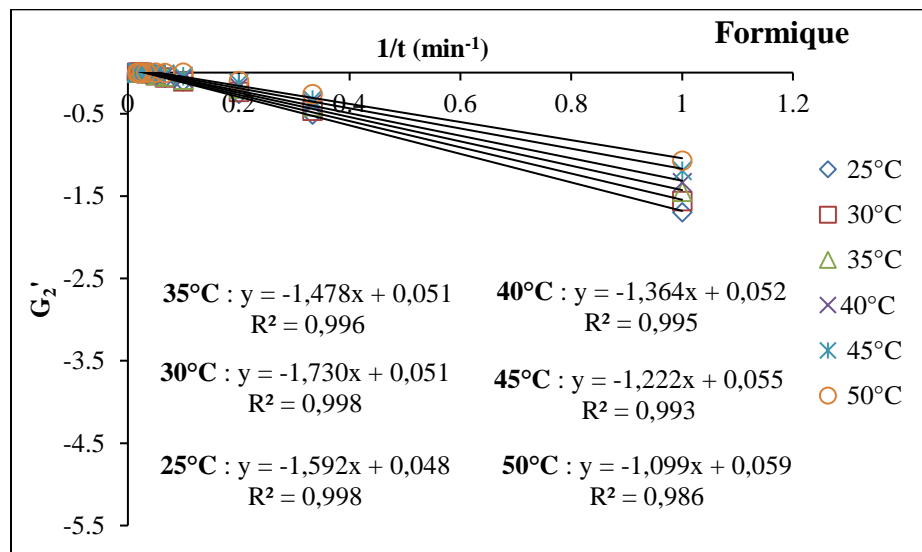


Figure 1 : Application du modèle de Levenspiel sur les résultats obtenus dans le cas du Pb ($C_{acide} = 50 \text{ mM}$; $w = 350 \text{ tr/min}$; $m_{Pb} = 0,1 \text{ g}$; $V_{solution} = 250 \text{ mL}$).



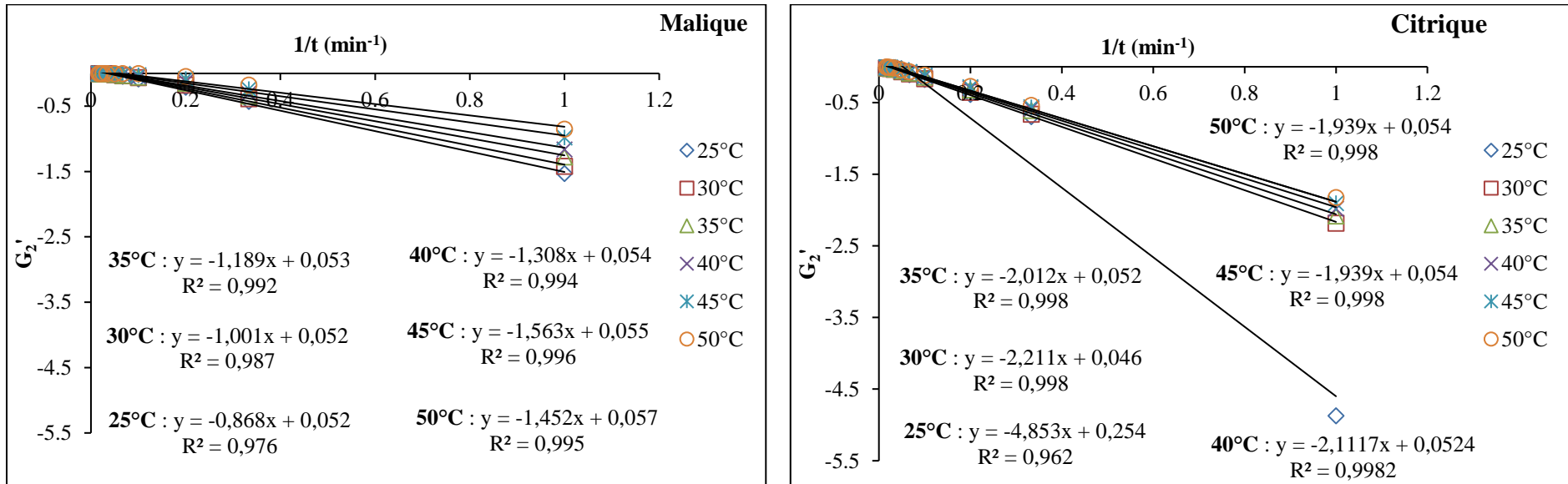
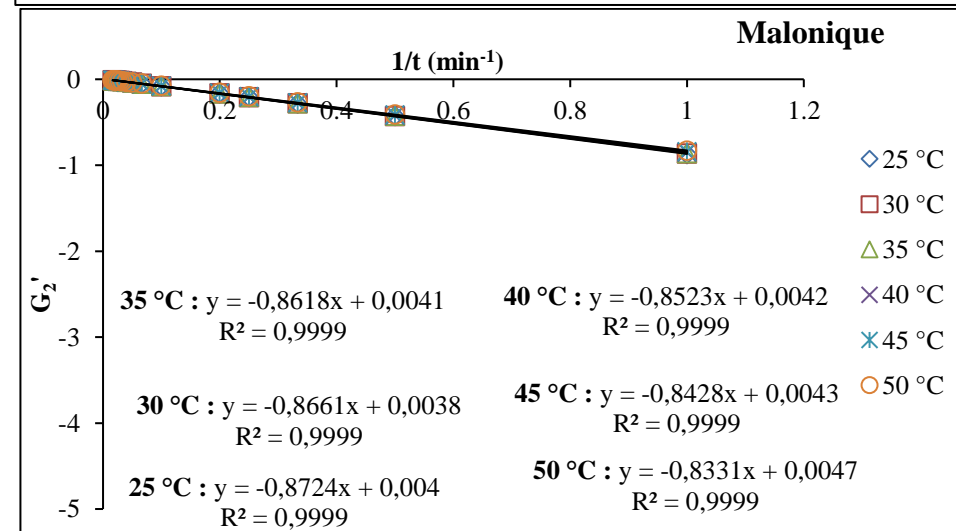
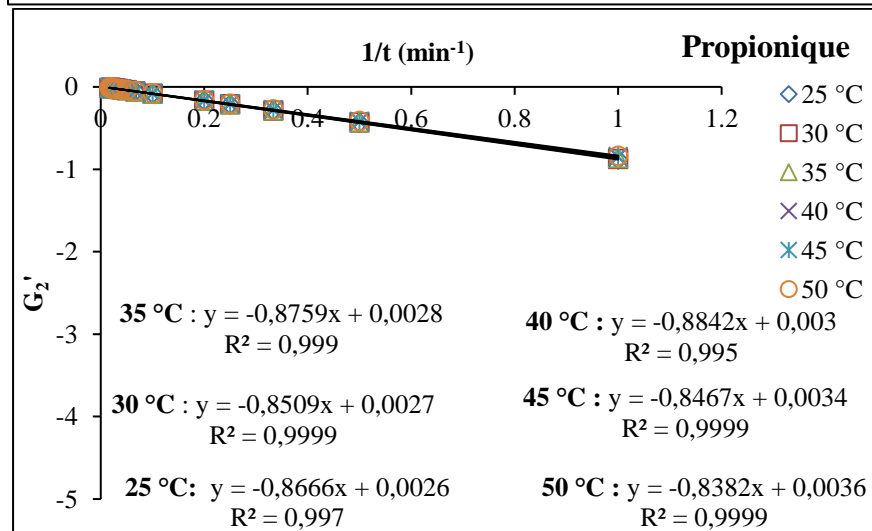
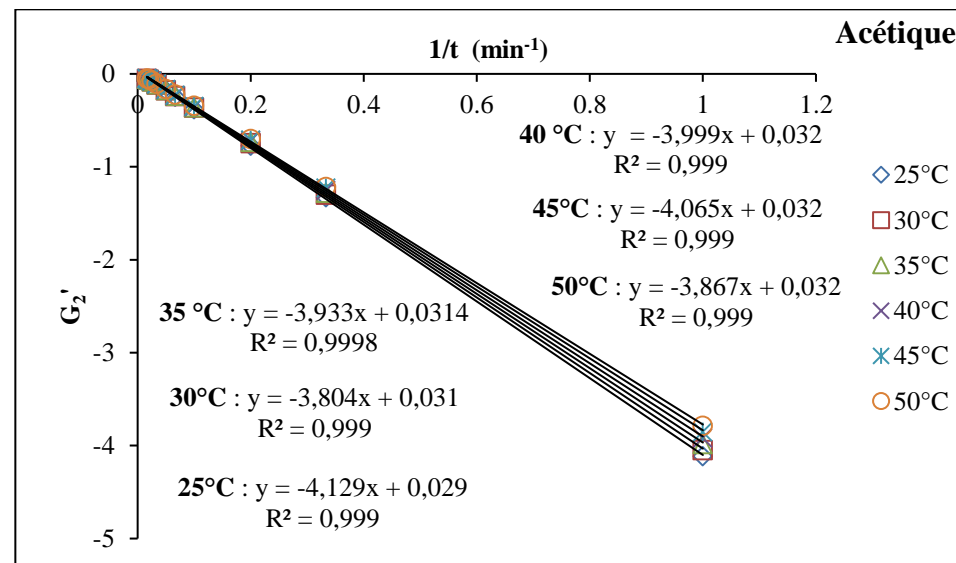
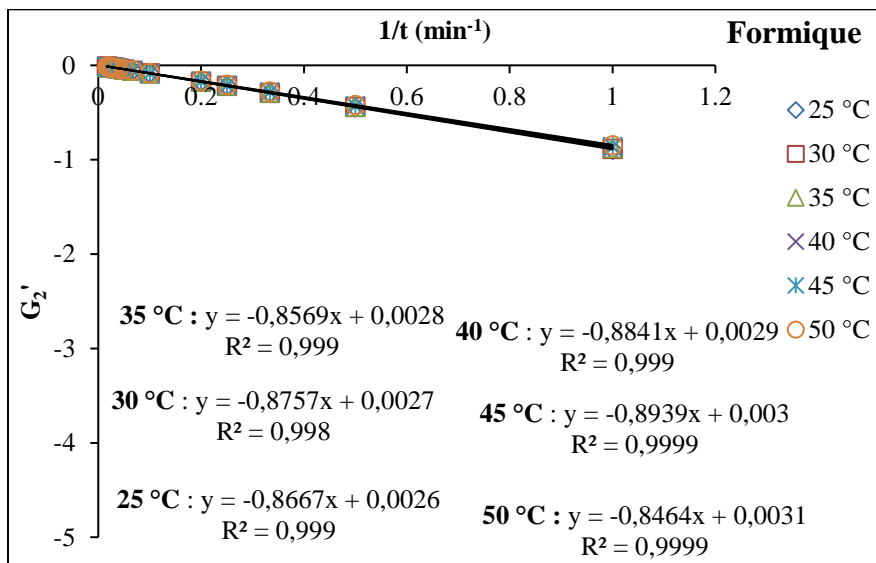


Figure .2 : Application du modèle de Levenspiel sur les résultats obtenus dans le cas du PbO ($C_{acide}=50\text{mM}$; $w = 350 \text{ tr/min}$; $m_{\text{PbO}} = 0,1077\text{g}$ $V_{\text{solution}} = 250\text{mL}$).



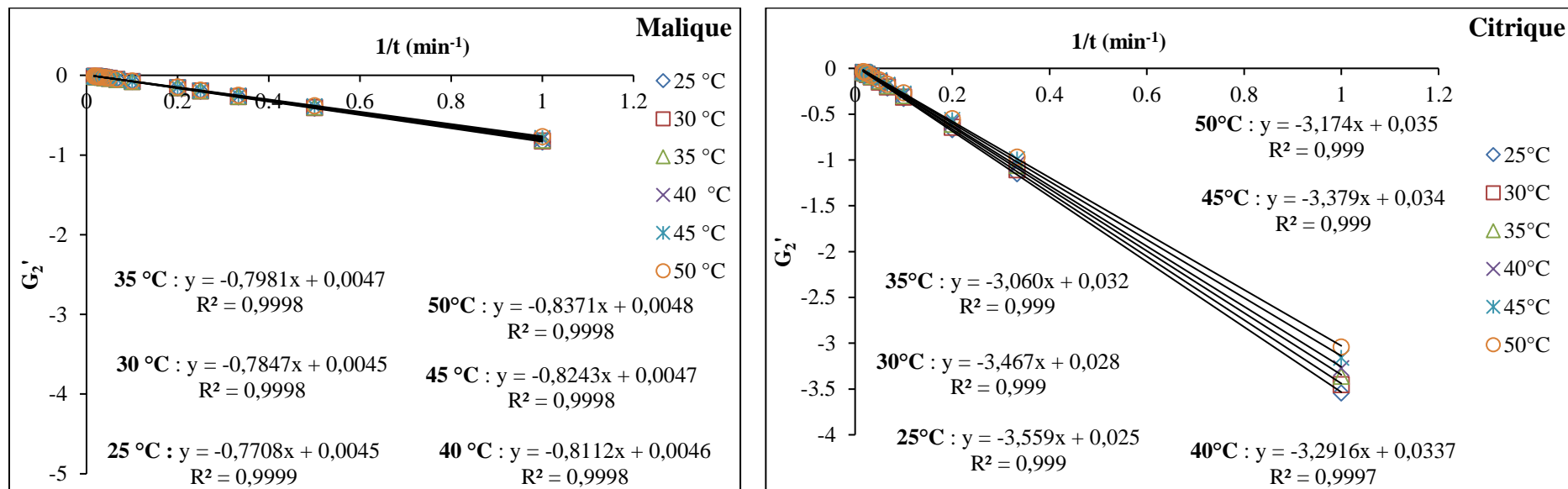
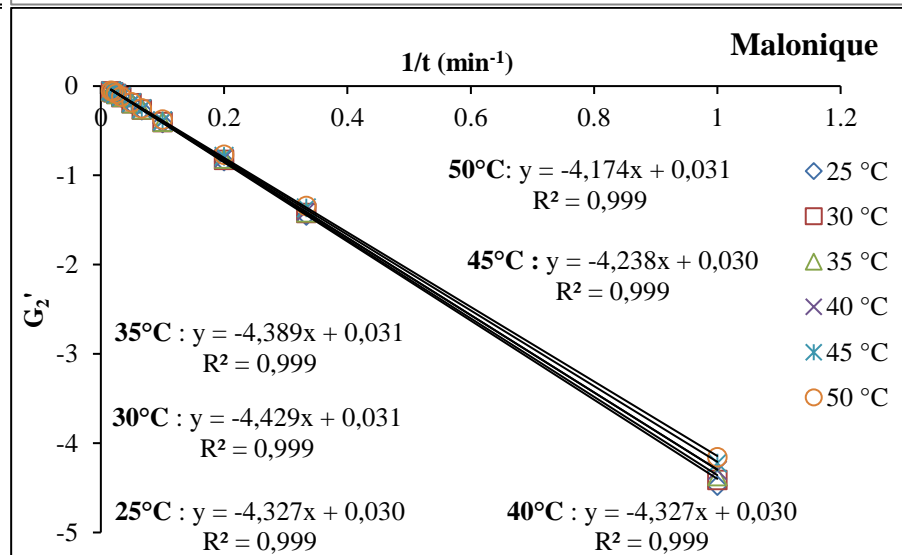
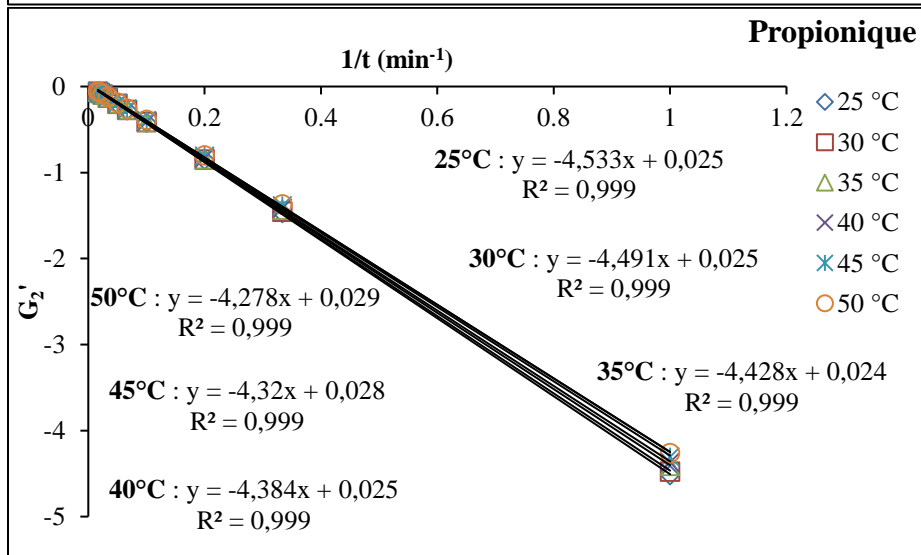
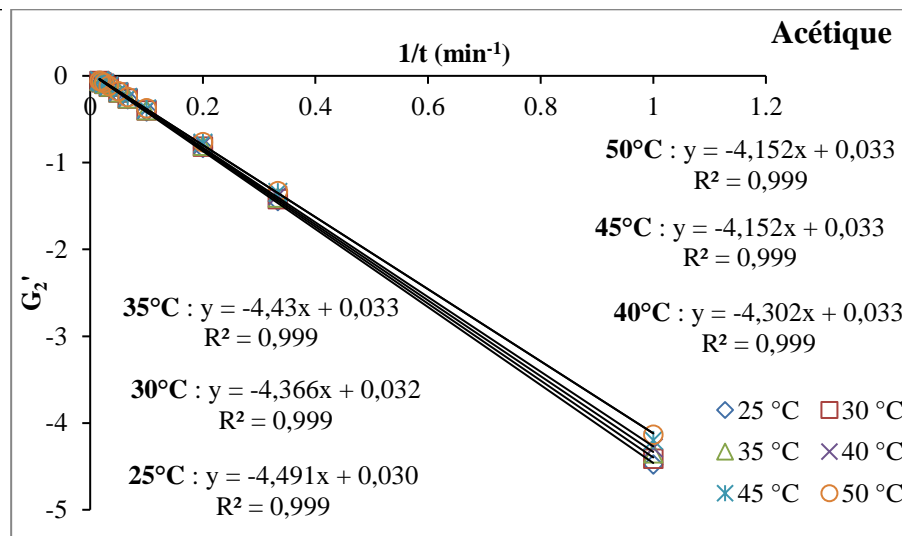
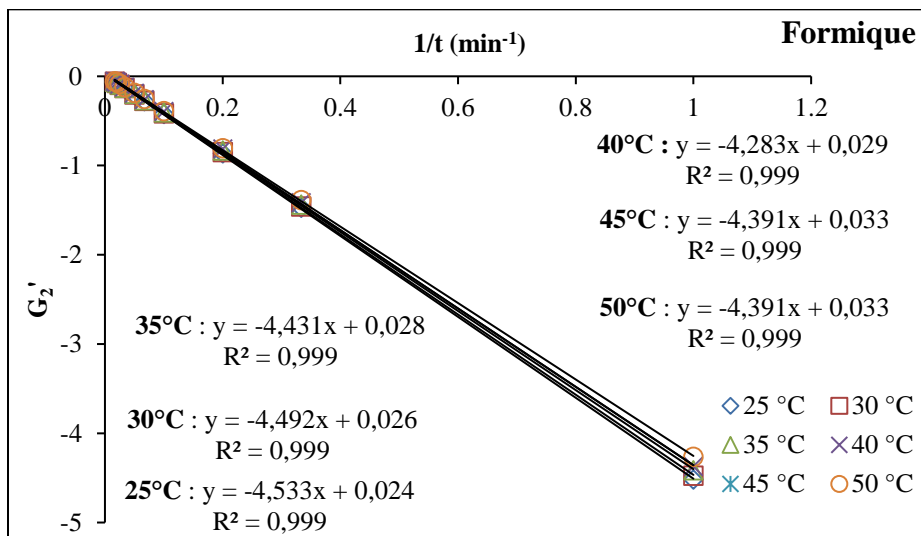


Figure 3 : Application du modèle de Levenspiel sur les résultats obtenus dans le cas du Pb_3O_4 ($C_{acide}=0,05M$; $w=0$ tr/min ; $m_{Pb_3O_4} = 0,1103g$; $V_{solution} = 250$ mL).



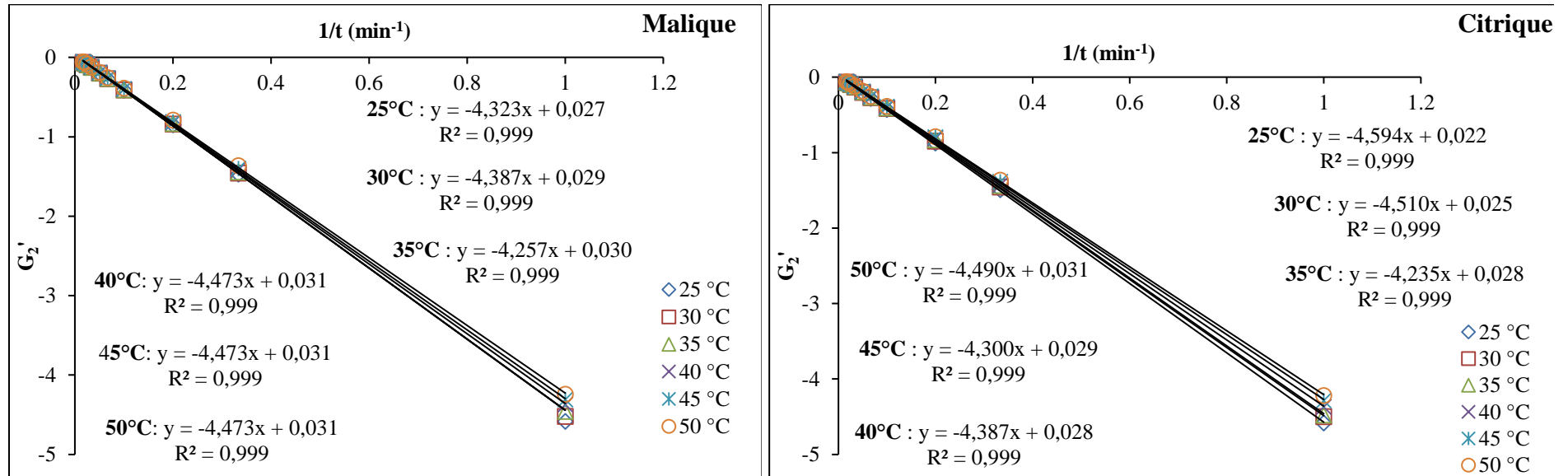


Figure 4 : Application du modèle de Levenspiel sur les résultats obtenus dans le cas du PbO_2 ($C_{\text{acide}}=0,05\text{M}$; $w=0$ tr/min ; $m_{\text{PbO}_2} = 0,1152\text{g}$; $V_{\text{solution}} = 250$ mL).

Annexe 2

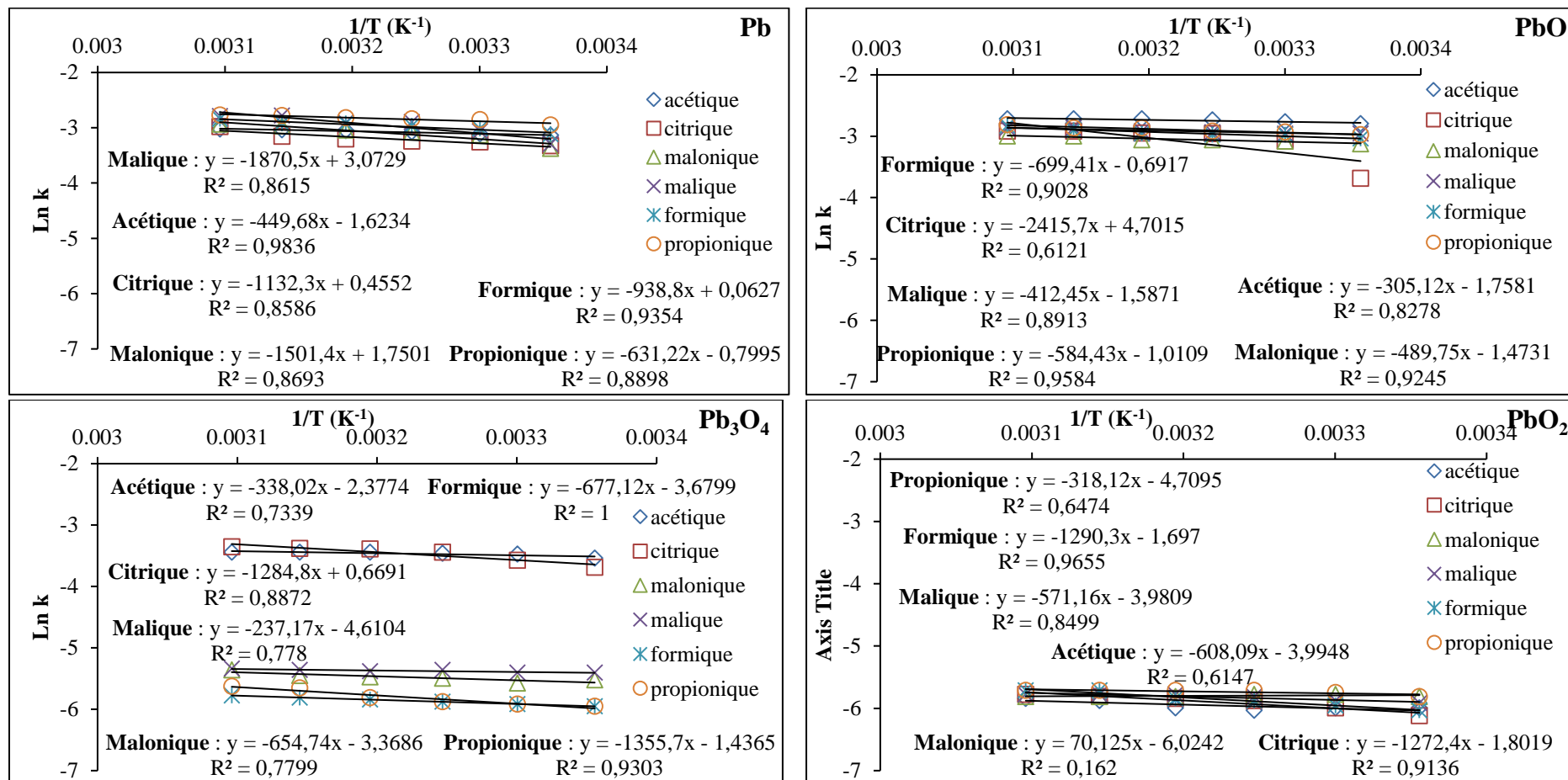


Figure 5 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du plomb et ses oxydes par les différents acides organiques considérés.

Annexe 3

Tableau 3.1 : propriétés physico-chimiques de Pb et ses oxydes.

	Pb	PbO	PbO₂	Pb₃O₄
Couleur	grise	jaune	noire	orange
Masse atomique (g/mol)	207,2	223,2	239,2	685,6
Densité (g/cm³ à 20°C)	11,34	9,53	9,38	8,3
Point de fusion (°C)	327,5	888	290	500
Température d'ébullition (°C)	1755	1477		

ملخص

هذه الدراسة تهدف الى تحليل الرصاص المعدني وأكاسيده وذلك باستعمال الأحماض العضوية، الفورميك الخليك، البروبيونيك، المالونيك، المالك و السترنيك، من خلال تغيير العوامل التجريبية، تركيز الحمض حجم المحلول، كتلة الجسم الصلب، درجة الحرارة، سرعة الخلط و إضافة الأملاح. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن تفكك الرصاص على شكل مسحوق وأكاسيده يعتمد على العوامل التجريبية. اثبتت النتائج ايضا ان إضافة الملح تؤثر على تحليل المعدن (أكسيد). تحليل الرصاص على شكل حبيبات يتطلب وقتا أطول. وعلاوة على ذلك فإنه يمكن حله عن طريق وضعه في السماد لعدة أشهر. في جميع الحالات، فإن الانتشار من خلال طبقة الجسم الصلب هو الخطوة المحددة التي تتحكم في عملية تحليل الرصاص و اكاسيده.

Résumé

La dissolution du plomb métallique et ses oxydes (PbO , Pb_3O_4 et PbO_2) a été réalisée avec les acides organiques, formique, acétique, propionique, malonique, malique et citrique, en variant les paramètres, la concentration de l'acide, le rapport liquide/solide, la vitesse d'agitation, la température, la masse du substrat et l'ajout de sels. Les résultats obtenus montrent que la dissolution du plomb en poudre et ses oxydes dépend des conditions opératoires. L'ajout du sel contenant le ligand correspondant à l'acide organique influence la dissolution du métal (oxyde). En revanche, le plomb en grain nécessite une durée de contact plus longue. De plus ce dernier peut être dissout par un simple placement dans un compost végétal durant plusieurs mois. Dans tous les cas, la diffusion à travers la couche de produits est l'étape limitante qui contrôle le processus de dissolution.

Abstract

The dissolution of metallic lead and its oxides was carried out with formic, acetic, propionic, malonic, malic and citric acids, by varying the operating conditions such as, acid concentration, liquid / solid ratio, stirring speed, temperature, mass of the substrate and the addition of salts. The results obtained show that the dissolution of powdered lead and its oxides depends on the operating conditions. The addition of the salt containing the ligand corresponding to the organic acid influences the dissolution of the metal and its oxides. On the other hand, lead in the form of grain requires longer contact time. Moreover, it can be dissolved by a simple placement in compost for several months. In all cases, the dissolution process was controlled by the diffusion through the product layer.