

# Extraction des métaux lourds en solution aqueuse.

## **\*Méthode de coagulation-floculation\***

### ***Introduction:***

Nécessaires au bon fonctionnement de beaucoup d'organismes mais toxiques à hautes doses, les métaux lourds sont des polluants aqueux préoccupants du fait de leur importante présence dans certains rejets industriels.

<b>Sur les plantes</b>	<b>Sur les poissons</b>	<b>Sur les invertébrés</b>
<ul style="list-style-type: none"><li>• Diminution de la production cellulaire.</li><li>• Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La réduction de la désorption minérale.</li><li>• La réduction de la calcification squelettique.</li><li>• Des effets tératogènes dans l'étape d'embryogénèse et une réduction de la croissance. Concentration létale est 0,5 à 5 mg/l.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• La diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique.</li><li>• La concentration létale périodique &gt;100mg.</li></ul>

*Figure n°1: Effets du cuivre sur l'environnement.*

Différents procédés d'extraction existent pour dépolluer une eau contaminée en métaux lourds dont l'adsorption sur charbon actif (travail de mon binôme) et la coagulation-floculation qui a été l'objet de cette étude.

### ***Objectifs:***

Le but de ce TIPE a été de mettre en oeuvre le procédé de coagulation-floculation sur un métal modèle préalablement choisi, afin de l'étudier, de l'optimiser et de quantifier son efficacité. Parallèlement, trouver une méthode fiable de dosage du métal était un objectif secondaire sans lequel cette étude n'aurait pas pu être menée.

## **I.Travaux préliminaires.**

### ***Études bibliographiques***

La méthode de coagulation-floculation est un procédé d'extraction qui se déroule en deux étapes:

-La coagulation : ajout d'un coagulant (sel minéral) qui forme avec le métal dissous une suspension colloïdale. Ce processus est régi par la théorie de la double couche de Stern : il s'agit d'annuler le potentiel zêta établi autour du métal.

-La floculation : ajout d'un flocculant (polymère, macromolécule) qui permet l'agglomération des colloïdes par effets de pontage (interactions de Van der Waals). La loi de Stokes assure alors que ces agglomérats, très volumineux peuvent décanter pour être extrait de la solution.

### ***Choix d'un métal modèle et des réactifs***

On a préféré utiliser des métaux comme le cuivre ou le zinc plutôt que le plomb, l'arsenic ou le mercure (trop toxiques et coûteux).

Le cuivre a finalement été sélectionné comme unique métal modèle d'étude pour sa facilité à être dosé.

J'ai choisi l'alun de fer comme coagulant et l'amidon comme flocculant, tous deux non toxiques et accessibles.

## **II.Dosage du cuivre.**

Le nombre et la fréquence des manipulations (plus de 100 dans l'année) nécessitaient une méthode de dosage simple, rapide et fiable jusque dans les faibles concentrations imposées par les seuils de l'OMS ( $3\text{mg.L}^{-1}$ ).

## *Pile de concentration*

Grâce au montage suivant, en utilisant la formule de Nernst, on peut remonter à la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution à partir de la d.d.p..

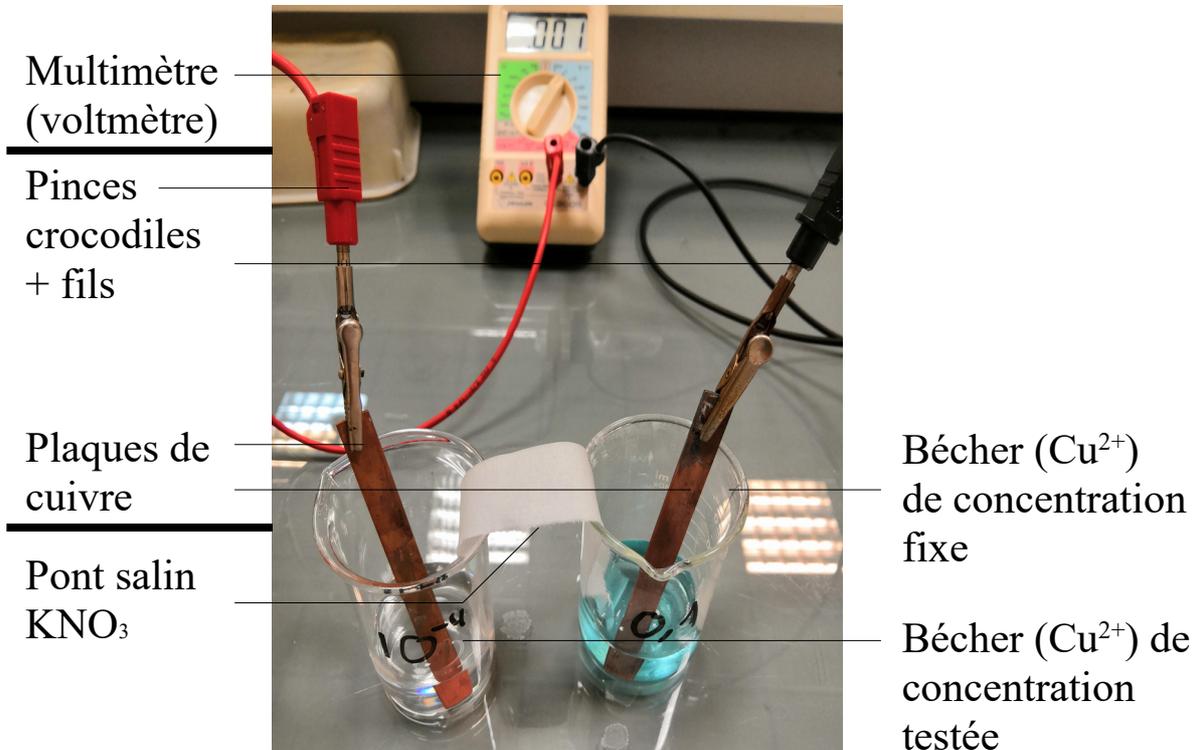


Figure n°2: Montage de la pile de concentration.

**Potentiel de Nernst :**  

$$E = E^\circ + (RT/2F)\ln([\text{Cu}^{2+}])$$

$$C_{\text{mes}} = C_{\text{fixe}} \exp(-(2F/RT) \cdot \text{ddp})$$

**Résultats :**  

$$e_r = (|C_{\text{mes}} - C_{\text{thé}}| / C_{\text{thé}}) * 100$$

Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )	Écart relatif $e_r$ (%)
0,10	7,49
0,050	21,4
0,010	54,3
0,0050	59,3
0,0010	104

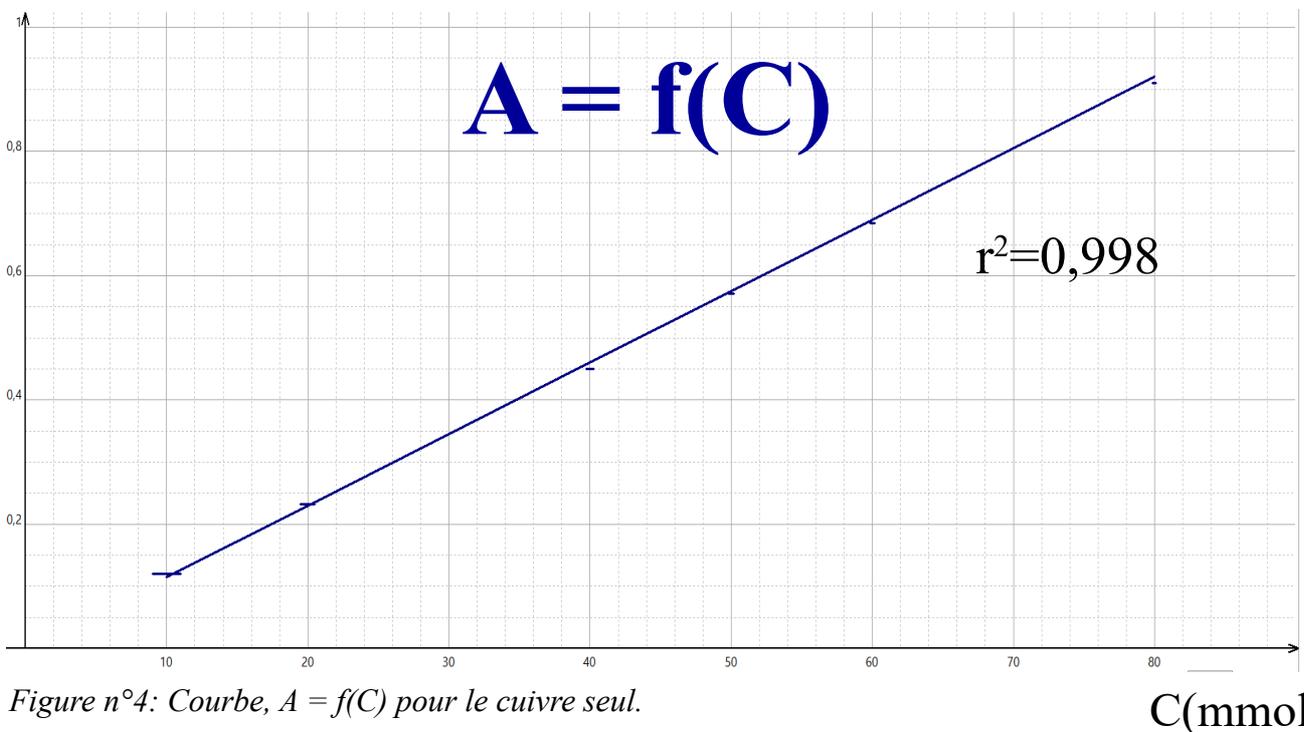
Figure n°3: Formules et résultats de la pile de concentration.

Ce montage respectait les critères mais présentait des résultats trop peu fiables. L'écart à la réalité pourrait être expliqué par plusieurs facteurs:

- L'incertitude sur le voltmètre.
- La médiamutation de  $\text{Cu}^+$  :  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} = 2\text{Cu}^+$  ( $K^\circ = 10^{-6}$ ).
- La complexation par les ions sulfates :  $\text{pKd} = 2,3$ .

## *Spectrophotométrie*

L'ion  $\text{Cu}^{2+}$  étant une espèce colorée en solution, le tracé d'une droite d'étalonnage permet (avec le loi de Beer-Lambert) de retrouver la concentration à partir de l'absorbance de la solution.



### **Loi de Beer-Lambert : $A = \ell \varepsilon C$**

A:absorbance

$\ell$ :longueur de cuve (cm), ici  $\ell = 1$  cm

$\varepsilon$ :coefficient d'extinction molaire (L.cm<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)

$$\varepsilon = 11,5 \pm 0,3 \text{ L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

La méthode est efficace ( $r^2 = 0,998$ ) mais seulement aux hautes concentrations, elle n'est donc pas entièrement satisfaisante. Pour l'améliorer, nous avons essayé le même procédé sur une espèce plus colorée : le complexe Cu-EDTA.

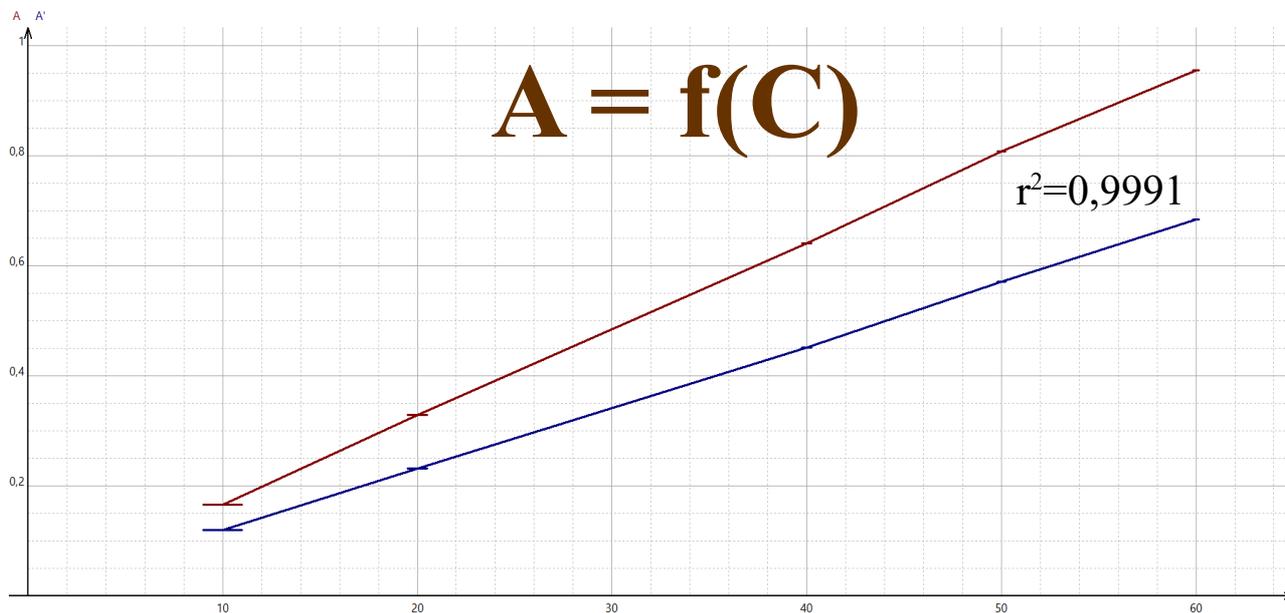


Figure n°5: Courbe,  $A = f(C)$  pour le complexe Cu-EDTA et le cuivre seul.

$C(\text{mmol.L}^{-1})$

$$\epsilon = 16,1 \pm 0,3 \text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Même si cette méthode est plus efficace ( $\epsilon$  plus grand), le problème des faibles concentrations n'est pas résolu. Nous avons testé cette fois-ci un autre complexe beaucoup plus coloré :  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

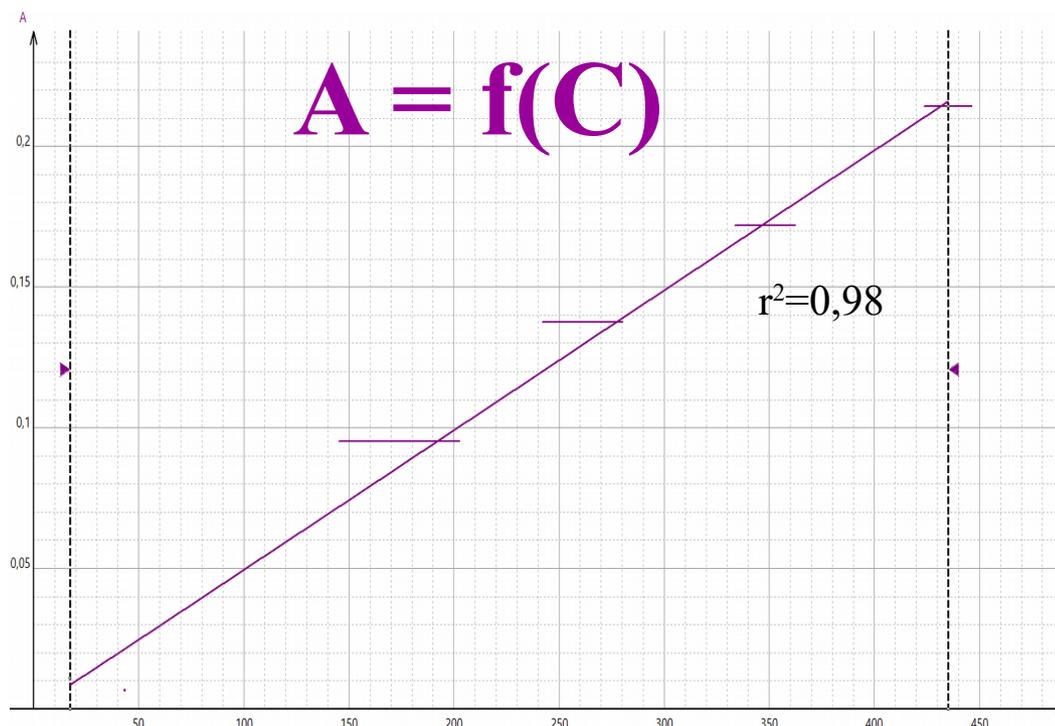


Figure n°6: Courbe,  $A = f(C)$  pour le complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ .

$C(10^{-6}\text{mol.L}^{-1})$

$$\epsilon = 496 \pm 5 \text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

Cette fois-ci, le dosage est possible aux faibles concentrations. En revanche, il est moins précis que les deux premiers ( $r^2 = 0,98$ ).

Finalement, nous avons retenu la droite d'étalonnage du cuivre seul pour les hautes concentrations (l'utilisation de l'EDTA rendant la seconde droite trop coûteuse et lente à utiliser (nécessité d'un tampon alcalin)) ; et nous n'avons utilisé la droite du complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  que pour les faibles concentrations lorsque cela était nécessaire.

### III.Extraction du cuivre.

Disposant de plusieurs méthodes fiables de dosage, j'ai pu mettre en pratique la méthode de coagulation-floculation et l'optimiser.

#### *Premier test*

Tout d'abord, il a fallu vérifier et quantifier l'efficacité de cette méthode sans en connaître les conditions optimales. Pour cela, un premier protocole a été établi en se basant sur les proportions, temps d'opération et agitation décrits des thèses.

	Coagulation	Floculation
$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$		
Concentration	C(alun) = $20 \text{ g.L}^{-1}$	C(amidon) = $20 \text{ g.L}^{-1}$
Temps	2 minutes	20 minutes
Agitation	Très forte	Faible
pH=8,2 T=298K		
<b>2 filtrations + 1 passage à la centrifugeuse (ajout personnel)</b>		

Figure n°7: Tableau récapitulatif du protocole suivi.

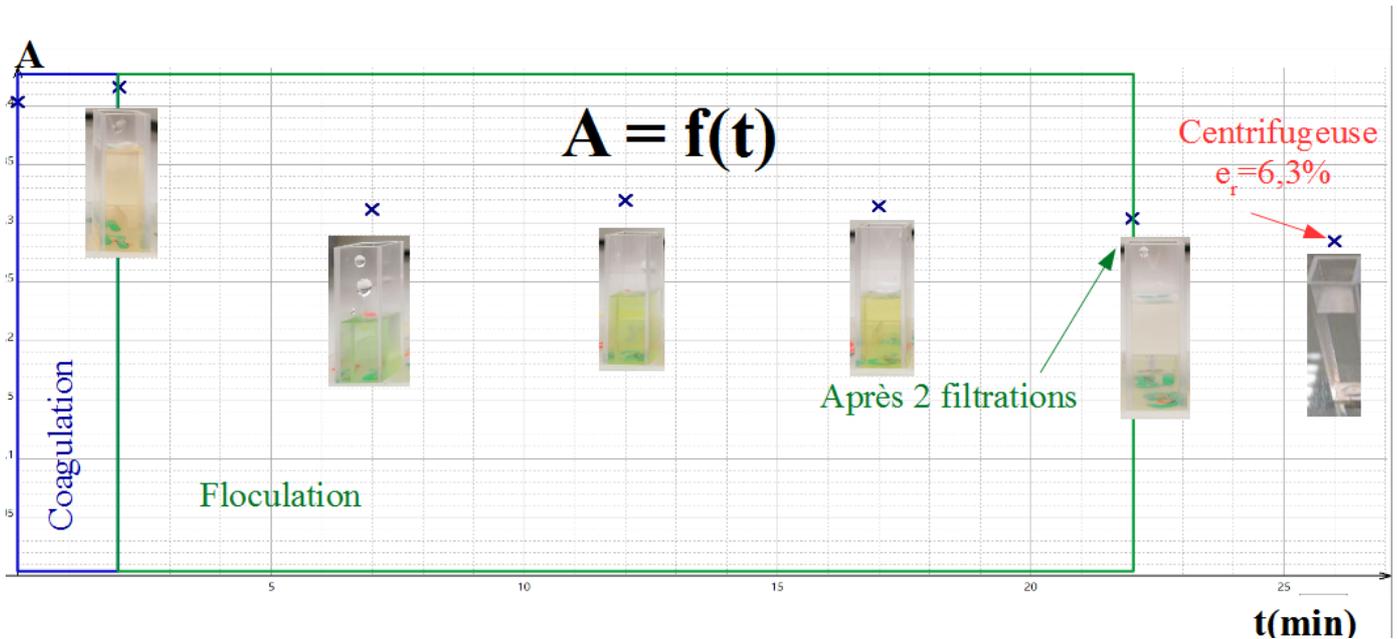


Figure n°8: Courbe  $A = f(t)$  lors du premier test.

Premier rendement ou taux d'abattement :  $tA = 29,4 \pm 0,5\%$

Étant assuré du bon fonctionnement du procédé, j'ai voulu en améliorer le taux d'abattement (grandeur de rendement) en modifiant certains paramètres. Pour chaque expérience menée par la suite, seul le paramètre testé a été modifié, les autres étant toujours fixés.

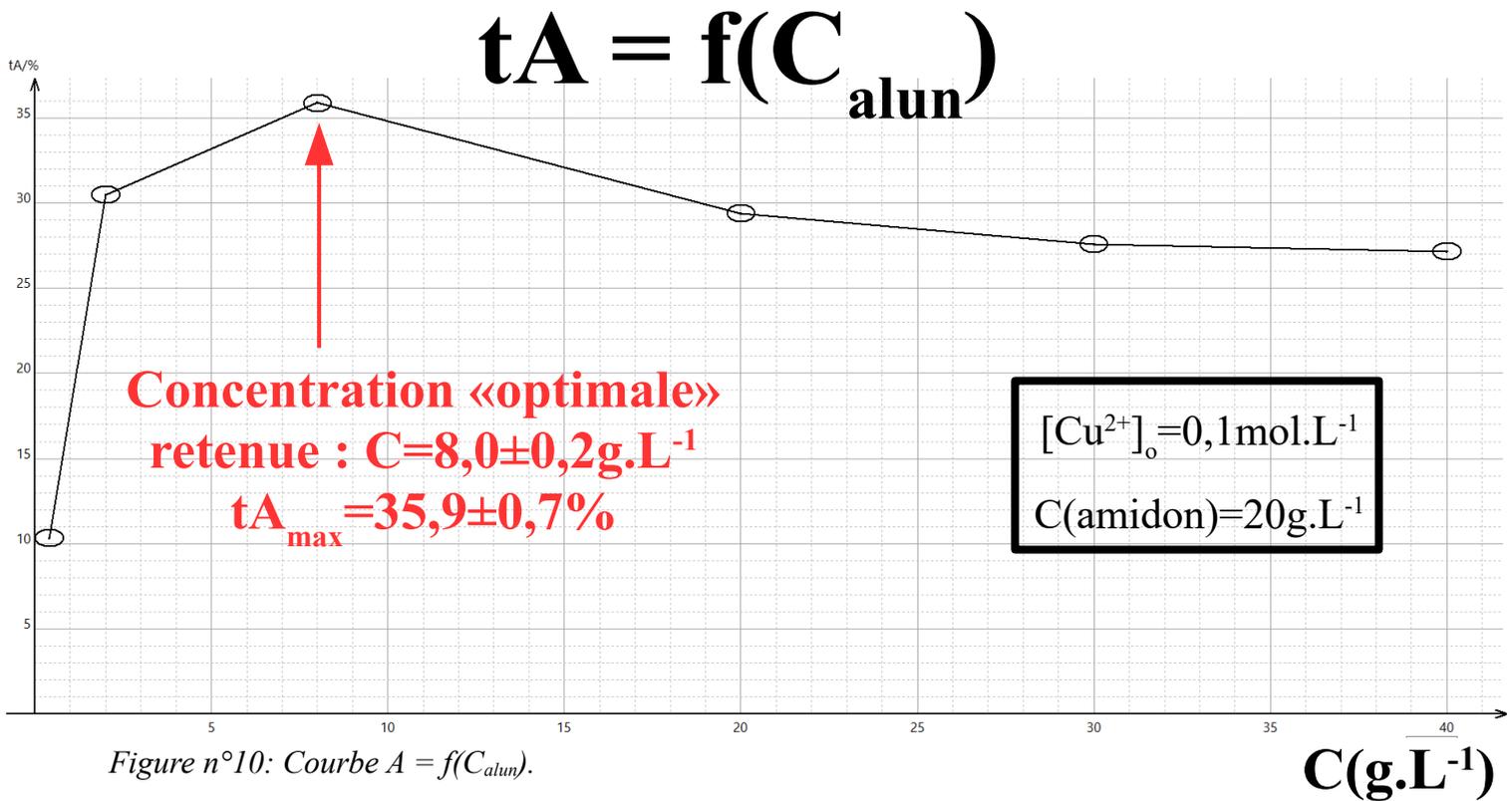
### Étude de l'alun

Ayant deux aluns à disposition, j'ai voulu les comparer.

$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Prolabo	$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ Panreac
$tA = 29,4\%$	$tA = 32,7\%$

Figure n°9: Tableau de des deux aluns.

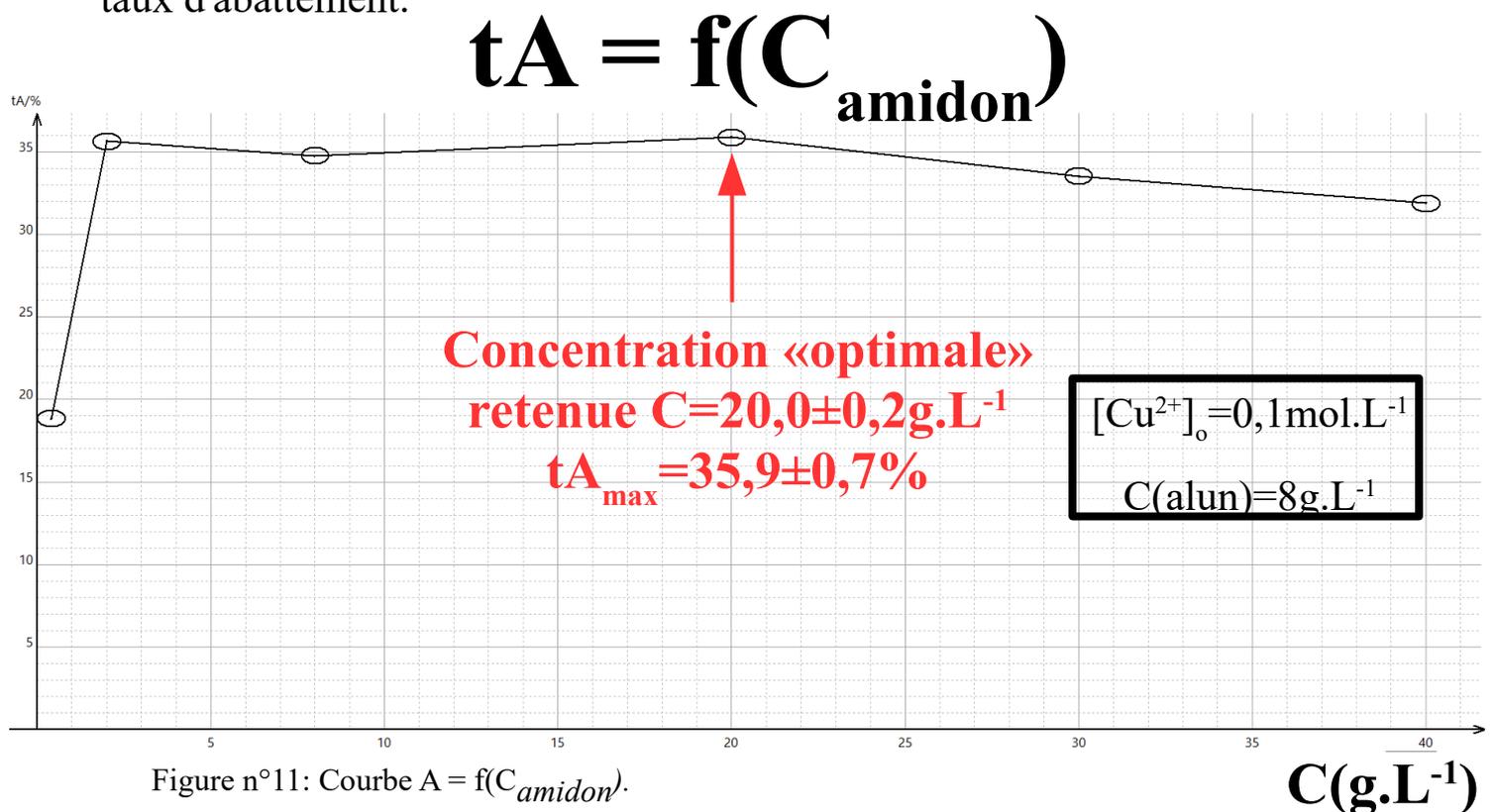
Cette différence est sûrement dûe à l'âge de l'alun de Prolabo (le pot était ouvert depuis plusieurs années), alors que l'alun de Panreac était relativement neuf. J'ai donc utilisé l'alun du laboratoire Panreac. Par la suite, j'ai étudié l'influence sur le taux d'abattement de la concentration en alun.



On observe un pic de taux d'abattement qui s'explique par la théorie de la double couche : il faut suffisamment de coagulant pour annuler le potentiel zêta ; mais un surplus entraîne l'inversion de ce potentiel, créant à nouveau des interactions répulsives entre les colloïdes formés.

### Étude de l'amidon

De même, j'ai étudié l'influence de la concentration en amidon sur le taux d'abattement.



On relève un seuil de concentration en amidon ( $C_{\text{seuil}} = 3\text{g.L}^{-1}$ ) qu'il faut dépasser pour d'obtenir un taux d'abattement quasiment constant à 35%. On remarque une légère baisse aux hautes concentrations en amidon. Ces deux phénomènes peuvent être expliqués :

- Le seuil de concentration correspond à la quantité de flocculant nécessaire pour agglomérer la suspension colloïdale intégralement.
- La légère baisse de taux d'abattement est due à l'imparfaite insolubilité de l'amidon aux hautes concentrations, ajoutant une espèce supplémentaire dissoute en solution qui absorbe dans le visible.

### *Influence de la teneur en cuivre*

Même si c'est un facteur sur lequel on ne peut pas vraiment jouer dans le cas réel de l'épuration d'une eau, j'ai testé l'influence de la concentration en métal dissous pour suivre mon objectif d'optimisation.

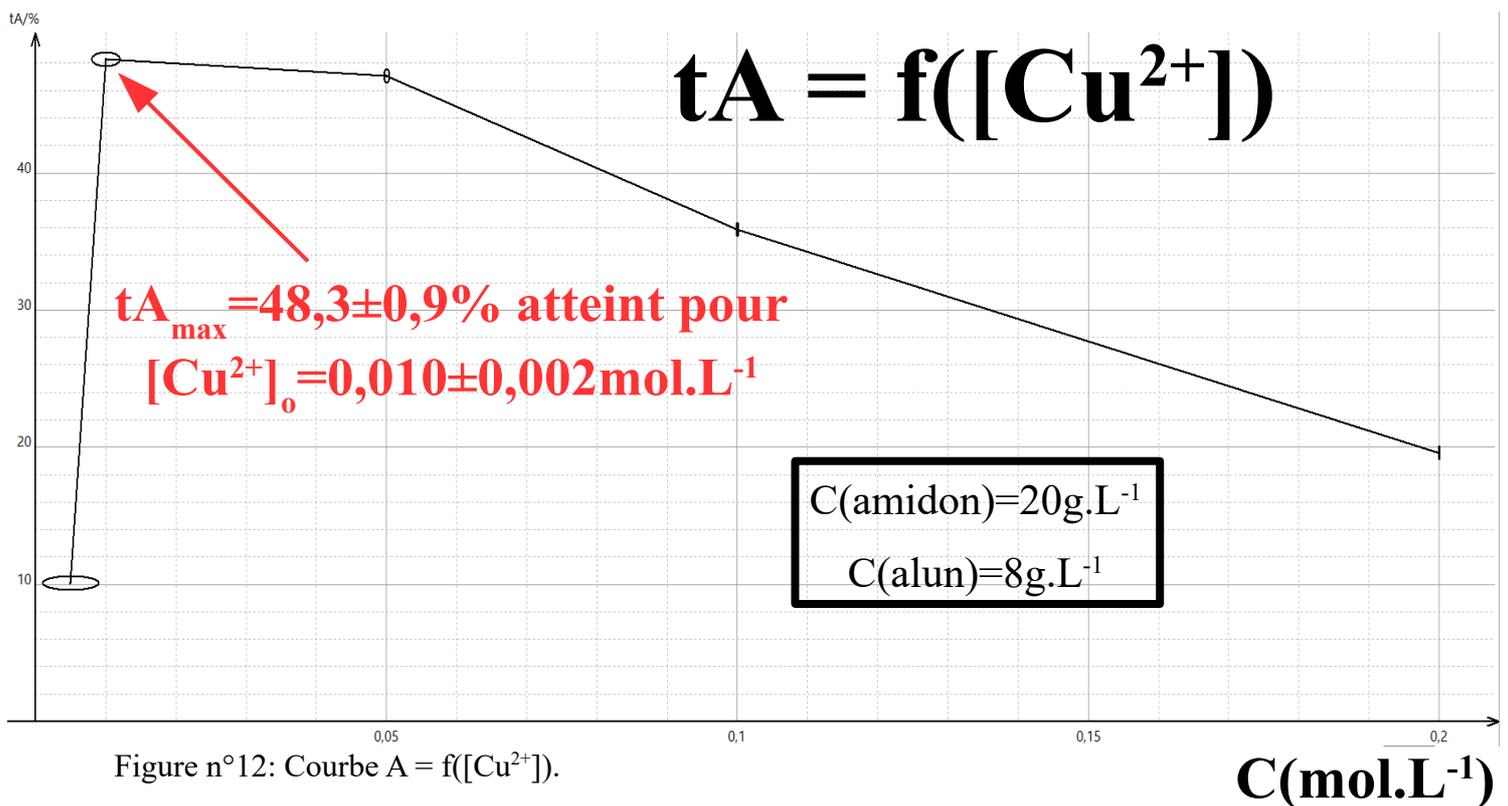


Figure n°12: Courbe  $A = f([Cu^{2+}])$ .

On constate à nouveau la présence d'un pic de taux d'abattement qui rend compte lui aussi de la théorie de la double couche (comme pour l'étude de l'influence de la concentration en coagulant).

## Influence du pH

Au cours de toutes les autres expériences, le pH était fixe, environ égal à 8,2. D'après le diagramme E-pH du cuivre, cette valeur correspond au domaine d'existence du précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

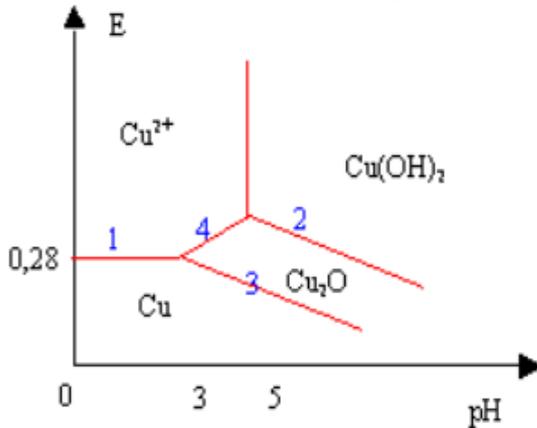


Figure n°13: Diagramme E-pH du cuivre ( $T=298\text{K}$  et  $C_{\text{tracé}}=0,010\text{ mol.L}^{-1}$ ).

Puisque le cuivre en solution peut être présent sous différentes formes, il était pertinent de tester l'influence du pH sur le taux d'abattement de la méthode de coagulation-floculation, ce que j'ai fait.

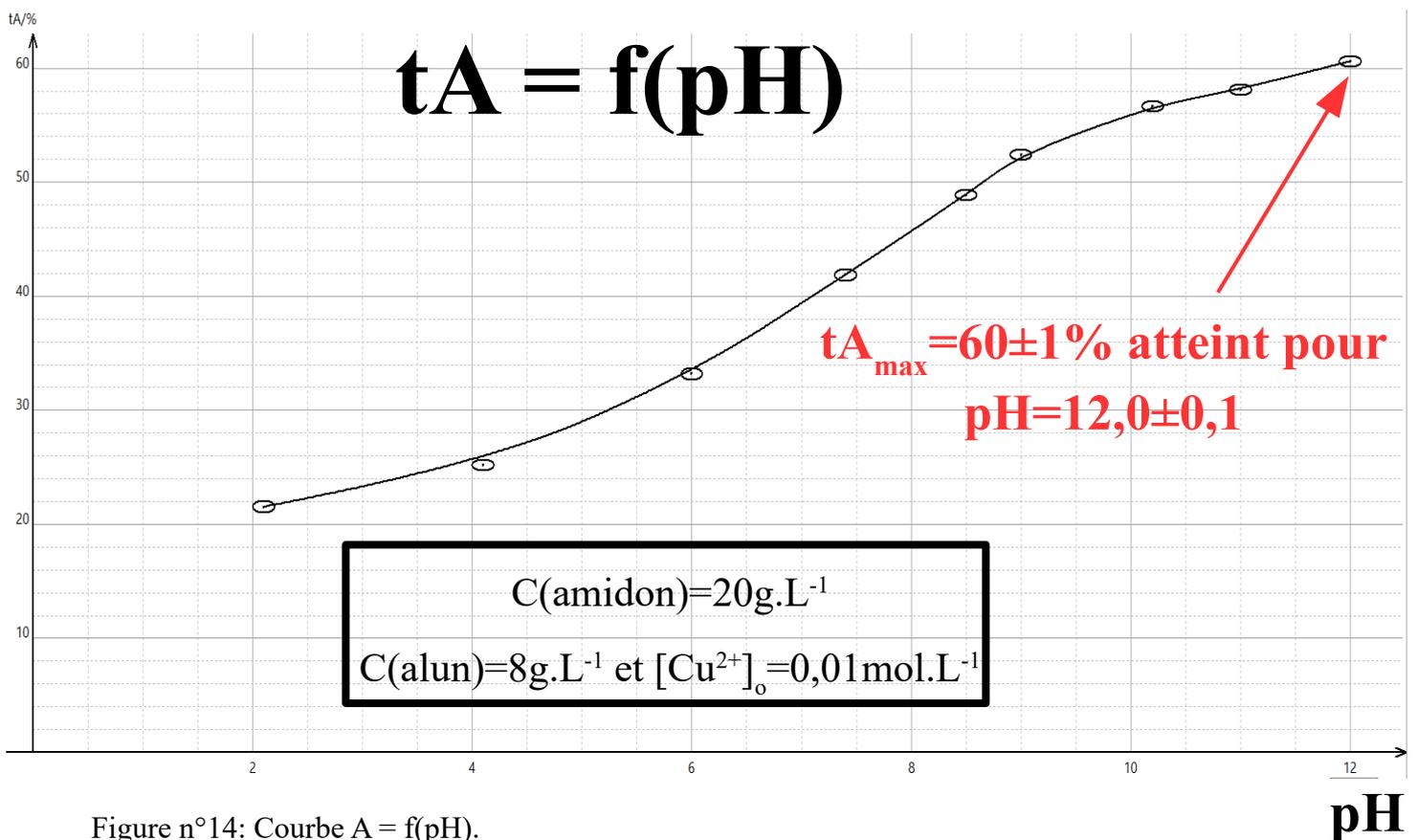


Figure n°14: Courbe  $A = f(\text{pH})$ .

On observe une augmentation qui s'accélère aux hauts pH pour atteindre un maximum à  $\text{pH} = 12$ . La loi de Stokes peut expliquer ce constat : Les composés  $\text{Cu}(\text{OH})_n^{2-n}$  sont plus volumineux que le cation  $\text{Cu}^{2+}$  et chutent donc plus rapidement, ce qui augmente la quantité de métal extrait du milieu.

### *Études qualitatives*

Au cours de ces différentes expériences, certains oublis ou inattentions ont révélé quelques résultats réunis dans ce tableau.

	Coagulation	Floculation
Agitation	tA augmente avec la vitesse d'agitation	∅ influence
Temps d'opération	Temps optimal : 2 minutes	Au delà de 20 minutes : ∅ influence

Figure n°15: Tableau des résultats des études qualitatives.

## IV. Mise en commun avec le binôme.

### *Comparaison des résultats*

Mon binôme a effectué une étude similaire sur la méthode d'adsorption sur charbon actif.

	Coagulation-floculation	Adsorption sur charbon actif
Rendement	Élevé : $\approx 60\%$	Très élevé : $\approx 90\%$
Coût	Faible (réactifs, instruments peu coûteux)	
Mise en oeuvre	Aisée (verser, agiter, filtrer)	
Temps nécessaire	30 minutes	1 heure
Chimie verte	Réactifs non toxiques, d'origine naturelle, non polluants, biodégradables. (+ charbon réactivable). Solvant aqueux.	
Affectation du milieu	Augmentation de pH	Abaissement de température

Figure n°16: Tableau récapitulatif des travaux du binôme.

Les deux méthodes d'extraction possèdent chacune leurs avantages et leurs inconvénients mais sont complémentaires.

Dans une situation réelle d'épuration d'une eau contaminée par le cuivre ( $[Cu^{2+}] = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ), une première extraction par la méthode de coagulation-floculation permettrait d'abaisser cette concentration à  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  puis deux adsorptions sur charbon actif permettraient d'obtenir finalement une concentration de  $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  soit  $0,635 \text{ mg.L}^{-1} < 3 \text{ mg.L}^{-1}$  le seuil fixé par l'OMS.

(La procédure a été choisie ainsi car l'efficacité de l'adsorption sur charbon actif est optimale aux faibles concentrations alors qu'il suffit d'adapter les doses de coagulants et de floculants pour avoir un rendement  $\approx 60\%$  de coagulation floculation).

(De plus, le charbon pourrait adsorber d'éventuels résidus de coagulants).

## ***Conclusion***

Les deux méthodes d'extraction offrent des résultats suffisants sur le cuivre, métal lourd modèle dont les caractéristiques sont proches de celles de beaucoup d'autres métaux lourds dangereux (zinc, plomb, chrome, nickel ...). Cette étude est donc d'autant plus fructueuse qu'elle met en avant des réactifs novateurs dans le milieu, peu coûteux, non toxiques et relativement efficaces.

Toutefois, certains métaux lourds pourraient ne pas être extraits efficacement par ces méthodes (le Mercure notamment, puisque liquide dans les conditions de l'extraction). De plus, ces réactifs, certes efficaces, ne le sont pas autant que ceux utilisés jusqu'alors (coagulants chlorés, floculants à base de silice activée).

INSERER CALCULS LAMBDA MAX + EPSILON

INSERER PHOTOS COMPARAISON

INSERER SPECTRE AMIDON + SPECTRE CU

INSERER UNE PHOTO DE MOI EN TRAIN DE MANIPULER +  
MANIP

INSERER THEORIES DOUBLE COUCHE ET STOKES