

Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces

Adeline Tatangelo

▶ **To cite this version:**

Adeline Tatangelo. Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes : application aux effluents de traitement de surfaces. Ingénierie de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006. Français. ⟨NNT : 2006EMSE0037⟩. ⟨tel-00784807⟩

HAL Id: tel-00784807

https://theses.hal.science/tel-00784807v1

Submitted on 4 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Ecole Nationale Supérieure des Mines
SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 430 SGE

THESE

présentée par

Adeline TATANGELO

Pour obtenir le grade de Docteur
de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : *SCIENCES ET GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT*

Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces

Soutenue à St-Etienne, le 14 décembre 2006

Membres du jury

Présidente : Colette COLLET-GONNET	Professeur/Université Jean Monnet
Rapporteurs : Guy MATEJKA	Professeur/ENSIL
Thierry WINIARSKI	Chargé de Recherche-HDR/ENTPE
Examinateur : Claude FORANO	Professeur/Université Blaise Pascal (LMI)
Directeur de thèse : Jacques BOURGOIS	Professeur/ENSMSE
Co-Directrice de thèse : Valérie LAFOREST	Chargée de Recherche-HDR/ ENSMSE
Invité : Roger FRAISSE	Directeur/SFTS

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne au sein du centre SITE Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement, sous la direction de Jacques BOURGOIS, professeur et de Valérie LAFOREST, chargée de recherches, HDR. Je leur adresse mes sincères remerciements pour avoir accepté l'encadrement de cette thèse de doctorat. J`exprime toute ma gratitude à Valérie LAFOREST pour sa disponibilité permanente, son soutien et pour m'avoir fait confiance.

Je remercie également les membres du département Génie Biologique-Génie de l'Environnement de l'IUT de St-Etienne pour m'avoir accueilli lors des phases expérimentales et spécialement Gilles BLACHERE directeur du département et Ilham MOKBEL, HDR, pour son aide et ses conseils. Un merci tout particulier à Alain PIOT et Fabrice ALLIOT pour leur contribution aussi précieuse que volontaire. Je témoigne ma gratitude à Colette COLLET-GONNET, professeur, pour participer au jury de cette thèse.

Merci à Céline HELBERT pour son aide précieuse et sa sympathie. Un grand merci à Jacques JOSE, professeur, pour m'avoir spontanément rendu un très grand service en m'accueillant au sein du Laboratoire des Sciences Analytiques de l'Université Claude Bernard Lyon 1 et pour m'avoir fait confiance et accordé autant de liberté.
Ma reconnaissance va aussi à Claude FORANO, professeur au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (LMI) de l'Université Blaise Pascal pour m'avoir guidé dans un domaine inconnu pour moi, parfois dans des conditions assez intensives et pour avoir accepté de faire parti du jury. Merci aux membres du LMI pour leur sympathie, en particulier Marie-Elizabeth De ROY, Maître de Conférences et Nathalie GAILLARD CAPERAA pour son aide précieuse.

Mes remerciements s'adressent ensuite à la Société Forézienne de Traitement de Surface pour son partenariat enrichissant ; merci à toutes les personnes qui font vivre cette entreprise de s'être rendues aussi disponibles, en particulier Roger FRAISSE, Directeur et Simon, responsable de la station d'épuration.

Sans le concours de toutes ces personnes, ce travail fort de sa transversalité, n'aurait pu voir le jour.

Je témoigne ma reconnaissance à Guy MATEJKA, professeur et Thierry WINIARSKI pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je n'oublie pas, mes compagnons de thèse, Nat, Cés, Manu, Vince, Flo, Fréd pour les bons moments partagés et le soutien opportun mutuel ainsi que tous les autres membres du centre SITE.

Je finirai bien naturellement par remercier profondément mes parents, ma sœur, toute ma famille, Christophe et mes amis pour leur aide, leur soutien et pour être là, tout simplement.

Sommaire

I Activités de traitement de surfaces et épuration des effluents : état des lieux 15

I.1 Le traitement de surfaces 16
I.1.1 Qu'est-ce que le traitement de surfaces ? 16
I.1.2 Importance des activités de traitement de surfaces 17
I.1.2.1 Une activité multi-régions 17
I.1.2.2 Une activité multi-produits et multi-fonctions 17
I.1.2.3 Une activité avec de multi-technologies 18
I.2 Technologies de traitement de surfaces et pollution 20
I.2.1 Définition de la notion de pollution 20
I.2.2 Origine et nature de la pollution 20
I.2.2.1 Dispositif en voie aqueuse et origine de la pollution 21
I.2.2.2 Principaux polluants 22
I.2.2.3 Type de pollution associée au traitement de surfaces 22
I.2.2.4 Impacts généraux des rejets sur le milieu récepteur 23
I.2.3 Toxicité du zinc, du nickel et du chrome et comportement dans l'environnement 24
I.2.3.1 Le zinc, le nickel et le chrome : caractéristiques générales et utilisations en traitement de surfaces 24
I.2.3.2 Toxicité du zinc, du nickel et du chrome 25
I.2.3.3 Interactions avec l'environnement 26
I.3 Aspects réglementaires et contraintes environnementales 29
I.3.1 Cadre réglementaire 30
I.3.1.1 Directive IPPC et loi ICPE 30
I.3.1.2 Principaux arrêtés 31
I.3.1.3 Réglementation applicable aux Boues d'Hydroxydes Métalliques 34
I.3.2 Dépenses en faveur de l'environnement 36
I.4 Epuration des eaux industrielles 37
I.4.1 Préambule 37
I.4.2 Dans une optique avant tout, de dépollution à la source… 38
I.4.3 Efficacité et coût de fonctionnement de la station d'épuration 40
I.4.4 Traitement physico-chimique de la pollution soluble 41
I.4.4.1 Introduction 41
I.4.4.2 Procédés courants de traitement 42
I.4.4.3 Coagulation, Floculation 46
I.4.4.4 Décantation 46
I.5 Etape de précipitation 47
I.5.1 Précipitation par voie chimique 47
I.5.2 Précipitation sous forme d'hydroxydes métalliques 48
I.5.2.1 Loi d'action de masses 48
I.5.2.2 Solubilité et produit de solubilité 49
I.5.3 Les précipitants utilisés 51
I.5.3.1 La soude et la chaux : les plus courants 51
I.5.3.2 Utilisation de produits spécifiques 51
I.5.4 La précipitation des métaux seuls et en mélange 54
I.5.5 Les Hydroxydes Doubles Lamellaires 61
I.5.5.1 Matériaux HDL et potentialités d'applications 62
I.5.5.2 Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement 67
I.5.5.3 Applications environnementales des HDL pour l'élimination des métaux lourds 69
I.6 Traitement des boues d'hydroxydes métalliques 72
I.6.1 Enjeux 73
I.6.1.1 Quantités produites 73
I.6.1.2 Caractéristiques des BHM 73
I.6.1.3 Enjeux économiques 74
I.6.2 Traitement et exutoires finaux actuels des boues métalliques 75
I.6.2.1 Les filières non ou mal adaptées de valorisation des BHM 75
I.6.2.2 Les filières émergentes de valorisation des BHM 76
I.6.2.3 La filière classique d'élimination des BHM 77
I.7 Partenaire industriel 79
I.7.1 Présentation de SFTS 79

I.7.2 Choix des métaux de l'étude 80
I.7.3 Traitement des effluents SFTS 80
I.8 Conclusion 81

II Démarche mise en œuvre et outils sélectionnés 82

II.1 Problématique et approche mise en œuvre 83
II.2 Moyens pour atteindre les objectifs fixés 87
II.2.1 Proposition d'un modèle prévisionnel 87
II.2.1.1 Etablissement du modèle 87
II.2.1.2 Représentativité du modèle 90
II.2.2 Mise en œuvre d'essais 91
II.3 Un outil statistique performant et adapté : les plans d'expériences 92
II.3.1 Mise en place d'une stratégie expérimentale 92
II.3.2 Formalisation du problème et définition des composantes du plan d'expériences 93
II.3.2.1 Définition du problème, de l'objectif et stratégie d'expérimentation : synthèse 95
II.3.2.2 Les sorties de la boite noire : les réponses 97
II.3.2.3 Les facteurs physiques d'entrée de la boite noire 99
II.3.3 Choix du plan d'expériences 107
II.3.3.1 Contraintes spécifiques pour la construction du plan 107
II.3.3.2 Les deux grands types de plan 108
II.3.4 Construction du plan 110
II.3.5 Réalisation des essais 112
II.4 Matériel et méthodes 112
II.4.1 Matériel utilisé pour l'élaboration des modèles 112
II.4.1.1 Analyse de la concentration résiduelle en métal : aspect normatif 113
II.4.1.2 Titration automatique 115
II.4.2 Méthodes de caractérisation des HDL 116
II.4.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre 116
II.4.2.2 Spectroscopie Infrarouge 116
II.4.2.3 Spectroscopie UV-visible 117
II.5 Conclusion 117

III Expérimentations et modélisation 118

III.1 Echelle laboratoire 119
III.1.1 Expérimentations en laboratoire 119
III.1.1.1 Détermination de la concentration des solutions industrielles 119
III.1.1.2 Réalisation des essais nécessaires à l'élaboration du modèle 119
III.1.1.3 Observations et interprétations des résultats obtenus 122
III.1.2 Elaboration des modèles 125
III.1.2.1 Préambule à l'élaboration des modèles 126
III.1.2.2 Qualité des modèles établis 128
III.1.3 Affinage et validation du modèle 154
III.1.3.1 Outils mathématiques de validation du modèle 154
III.1.3.2 Essais supplémentaires 155
III.2 Echelle pilote 161
III.2.1 Prise en main du pilote 162
III.2.1.1 Description du pilote 162
III.2.1.2 Adaptation du pilote aux essais mis en oeuvre 164
III.2.2 Manipulations de validation du modèle 165
III.2.2.1 Adaptation du protocole expérimental du laboratoire à l'échelle pilote 165
III.2.3 Réalisation des essais et traitement des résultats 178
III.2.3.1 Conditions opératoires des différents essais 178
III.2.3.2 Préparation des solutions 179
III.2.3.3 Résultats des essais et observation 180
III.2.3.4 Validation 181

IV Valorisation des boues d'hydroxydes métalliques : application au piégeage du Cr^{VI} 184

IV.1 Préparation et caractérisation structurale de deux HDL mixtes «synthétiques» [Zn-Ni-Cr^{III}-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4] 185
IV.1.1 Synthèse des HDL 185

IV.1.2 Analyse structurale des phases [Zn-Ni-Cr-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4] par diffraction X et infrarouge 188
IV.1.3 Caractérisation structurale des boues industrielles solides 191
IV.1.3.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X 191
IV.1.3.2 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge 193
IV.1.4 Conclusion 195
IV.2 Piégeage du Cr ^{VI} par les structures HDL modèles élaborées 195
IV.2.1 Principe et caractérisation du phénomène d'adsorption 196
IV.2.1.1 Définition de l'adsorption et paramètres d'influence 196
IV.2.1.2 Nature des interactions et mécanismes d'adsorption 197
IV.2.1.3 Les différents isothermes d'adsorption 197
IV.2.1.4 Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich 199
IV.2.2 Mise en œuvre des essais d'adsorption de chromates 200
IV.2.2.1 Etude cinétique de l'adsorption de chromates 200
IV.2.2.2 Conditions expérimentales 201
IV.2.2.3 Isothermes d'adsorption des chromates pour les solides étudiés et discussion 202
IV.2.2.4 Analyse des composés [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4 207
IV.2.2.5 Conclusion 208
IV.3 Essais d'élaboration d'HDL à partir d'effluents industriels pour le piégeage de Cr^{VI} 209
IV.3.1 Synthèse d'HDL à partir d'effluents industriels 209
IV.3.1.1 Echantillonnage 209
IV.3.1.2 Choix de l'échantillon pertinent pour la synthèse d'HDL 212
IV.3.1.3 Conditions opératoires de la synthèse 213
IV.3.1.4 Caractérisation structurale de la boue préparée 213
IV.3.2 Adsorption de chromates sur la boue formée par coprécipitation 215
IV.3.2.1 Mise en œuvre des essais d'adsorption de chromates 215
IV.3.2.2 Caractérisation structurale des composés boue-CrO_4 216
IV.3.3 Adsorption du chrome de la solution industrielle par un HDL non spécifique élaboré au LMI 217
IV.4 Bilan des capacités d'adsorption des différents matériaux et perspectives 217
IV.4.1 Comparaison des capacités d'adsorption du Cr^{VI} par les différents matériaux 217
IV.4.2 Conclusion et perspectives 218

Annexes 238

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Prétraitements et intertraitements [Laforest V., 1999] 18
Tableau I-2 : Liste non exhaustive des polluants spécifiques au traitement de surfaces [Boeglin J-C., 1999], [Rigaud J., 1998], [SATS, 1999a] 22
Tableau I-3 : Impacts généraux de la pollution engendrée par le traitement de surfaces [Boeglin J-C., 1999] 23
Tableau I-4 : Réactions pouvant induire des changements de spéciation du chrome 29
Tableau I-5 : Place du traitement de surfaces dans la nomenclature des ICPE 31
Tableau I-6 :Valeurs limites des teneurs en polluants dans les effluents [Arrêté, 1985], [Arrêté, 1998], [Arrêté, 2006] 33
Tableau I-7 : Principaux textes applicables aux BHM 34
Tableau I-8 : Domaines d'utilisation des réactifs d'oxydation en traitement de surfaces 44
Tableau I-9 : Bilan des boues produites à l'issue de la réduction de 1 kg de chromates [Boeglin J-C., 2002] 45
Tableau I-10 : Quelques produits de solubilité 50
Tableau I-11 : Principaux précipitants 52
Tableau I-12 : pH de précipitation des métaux d'après L. Hatinger [Bourgois J. et al., 2000], [Lorthiois M. et al, 1990] 56
Tableau I-13 : pH optimaux selon le phénomène mis en jeu 60
Tableau I-14 : Evolution entre 1997 à 2000 de la destination des boues de traitement de surfaces, en tonnes de matière sèche [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 2002] 77
Tableau I-15 : Tonnage et siccité des boues produites par SFTS 80
Tableau II-1 : Dispersion de la concentration précipitée (ppm) en terme de répétabilité, pour une solution monométallique de nickel 98

Tableau II-2 : pH optimaux selon les courbes obtenues....104
Tableau II-3 : Plan d'expérimentation pour le mélange Zn/Cr....110
Tableau II-4 : Liste non exhaustives des méthodes pour le dosage du zinc, du nickel et du chrome [Lorthiois M., 1990], [AFNOR,1999], [Rodier J., 1996]....113
Tableau II-5 : Comparaison des méthodes de S.A.A flamme et d'ICP [OIML,1991], [OIML,1995],....114
Tableau III-1 : Concentration en cations métalliques dans les deux échantillons industriels [LC Système, 2003]....119
Tableau III-2 : Expériences pour le mélange zinc/nickel....122
Tableau III-3 : Comparaison des échantillons à t=0h et=24h....125
Tableau III-4 : Répartition des résidus pour chaque métal dans les différents mélanges....130
Tableau III-5 : Principaux éléments de l'analyse des résidus....131
Tableau III-6 : Comparaison des p-valeurs et des indicateurs de qualité de l'ajustement des modèles....133
Tableau III-7 : Récapitulatif de la significativité des facteurs, obtenue à partir des matrices codées....137
Tableau III-8 : pH optimaux en fonction de la proportion en métal dans les mélanges, selon les résultats des modèles....145
Tableau III-9 :Comparaison des rendements de précipitation obtenus lors des manipulations d'établissement et de validation des modèles....156
Tableau III-10 : Evaluation des résidus pour des points du domaine, lors de manipulations portant sur la proportion....158
Tableau III-11 : Evaluation des résidus pour des points hors domaine : cas du mélange Zn/Cr....160
Tableau III-12 : Importance des différentes étapes lors d'une manipulation de référence....166
Tableau III-13 : Valeurs du gradient d'agitation (G) et des temps de floculation et décantation, selon différentes sources bibliographiques....167
Tableau III-14 : Turbidité (NTU) obtenue en fonction du temps de floculation, pour les six solutions....172
Tableau III-15 : Moyennes des turbidités (NTU) à 10^{-2} près obtenues pour les différents prélèvements....173
Tableau III-16 : Caractéristiques techniques du dispositif d'agitation et de la cuve....174
Tableau III-17 : Concentration en métal dans les dernières eaux de rinçage des cycles de rinçage....177
Tableau III-18 : Moyenne des résidus obtenus pour l'ensemble des mélanges testés....181
Tableau III-19 : Comparaison des rendements obtenus au niveau pilote et ceux calculés par le modèle établi en laboratoire....182
Tableau IV-1 : Conditions opératoires des deux synthèses....187
Tableau IV-2 : Intérêt des lavages successifs des précipités élaborés....188
Tableau IV-3 : Eléments de caractérisation de la boue industrielle....191
Tableau IV-4 : Analogies des fréquences de vibrations pour la boue industrielle et [Zn-Ni-Cr]....195
Tableau IV-5 : Paramètres de Freundlich pour les phases [Zn-Ni-Cr-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4]....203
Tableau IV-6 : Résultats d'analyses des échantillons prélevés en entrée de station....211
Tableau IV-7 : Conditions opératoires de l'essai de synthèse d'HDL à partir de la solution de déchromatation du 08/04/05....213
Tableau IV-8 : Comparaison des capacités d'adsorption de la boue industrielle, de [Zn-Ni-Cr] et de [Zn-Ni-Al]....217

Liste des Equations

Équation I-1 : Réactions de destruction thermique et de reconstruction de [Mg-Al-CO_3]....70
Équation II-1 : Définition du rendement de précipitation....83
Equation II-2 : Ecriture générale du modèle....90
Équation III-1 : Formule d'analyse de variance....131
Équation III-2 : Expression du coefficient R^2....131
Équation III-3 : Expression du coefficient R^2_{adj}....132
Équation III-4 : Formule générale reliant l'écriture codée d'un facteur à sa forme non codée....135
Équation III-5 : Définition du gradient de vitesse G (Baudry P., 1984]....169
Équation III-6 : Puissance dissipée pour un mobile à pales minces et étroites....169
Équation III-7 : Intégration de la puissance selon r....170
Équation III-8 : Détermination de la vitesse d'agitation pour G=40 s-1....170
Équation III-9 : Détermination de la vitesse minimale permettant un régime turbulent....175

Équation III-10 : Expression de la fréquence de rotation de l'agitateur 176
Équation III-11 : Détermination de la fréquence de rotation de l'agitateur (en tr/min).....176
Equation IV-1 : Equation de Langmuir.....199
Équation IV-2 : Equation de Freundlich 199
Équation IV-3 : Taux d'échange des solides.....205

Liste des Figures

Figure I-1 : Importance du traitement de surfaces par secteurs industriels, en 2004 [SATS, 2004].....18
Figure I-2 : Les procédés de revêtements par voie humide [SATS, 1999b].....19
Figure I-3 : Procédés par voie humide [Lacourcelle L., 1996], [SATS, 1999b] 19
Figure I-4 : Place des boues de traitement de surfaces dans la nomenclature des déchets, en vigueur.....35
Figure I-5 : Evolution des investissements dans les différents domaines entre 1992 et 2000 [MINEFI, 2005] 36
Figure I-6 : Répartition des coûts de fonctionnement des stations physicochimiques en 1991 et 1996 [Rigaud J., 1998].....41
Figure I-7 : Principe d'une station de traitement physico-chimique des effluents [Laforest V., 1999] 43
Figure I-8 : Influence du pH sur la solubilité de $Zn(OH)_2$ à 25°C 54
Figure I-9 : Influence du pH sur la solubilité de $Ni(OH)_2$ à 25°C.....55
Figure I-10 : Influence du pH sur la solubilité de $Cr(OH)_3$ à 25°C.....55
Figure I-11 : Courbes de précipitation des principaux métaux (d'après H. Schlegel) 57
Figure I-12 : Courbes de précipitation pour le zinc ou le nickel en solution 57
Figure I-13 : 1-précipitation, 2-adsorption, 3-coprécipitation [Crawford R. et al, 1993].....59
Figure I-14 : Quantité de nickel éliminé par précipitation, adsorption sur $Cr(OH)_3$ et coprécipitation 59
Figure I-15 : Quantité de zinc éliminé par précipitation, adsorption sur $Cr(OH)_3$ et coprécipitation 59
Figure I-16 : : Quantité de nickel éliminé par coprécipitation avec Cr^{3+}, seul et en mélange avec du zinc [Crawford R. et al, 1993] 60
Figure I-17 : Structure générale des argiles cationiques naturelles.....62
Figure I-18 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$.....63
Figure I-19 :Structure générale d'un HDL 64
Figure I-20 : Répartition de la production de BHM en Europe [Ordif ,2004].....73
Figure I-21 : Répartition des coûts de fonctionnement de la station d'épuration en 1991 et 1996 [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 2002] 74
Figure II-1 : Approche proposée vis à vis de la problématique [Helbert C., 2004.....85
Figure II-2 : Principe du modèle 88
Figure II-3 : Les différentes étapes des plans d'expériences, comme trame de fond de la méthodologie déployée 93
Figure II-4 : Fiche de définition de la problématique.....95
Figure II-5 : Fiche de description de l'objectif.....96
Figure II-6 : Stratégie d'expérimentation.....96
Figure II-7 : Inventaire des facteurs susceptibles d'influencer la précipitation, par un diagramme cause-effet 100
Figure II-8 : Nombre de niveaux nécessaires selon la nature du facteur.....102
Figure II-9 : Courbes de précipitation du zinc et du nickel seuls et en mélange.....103
Figure II-10 : Courbes de précipitation du chrome et du zinc seuls et en mélange.....103
Figure II-11 : Courbes de précipitation du chrome et du nickel seuls et en mélange.....103
Figure II-12 : Courbes de précipitation du zinc et de l'aluminium seuls et en mélange 105
Figure II-13 : Courbes de précipitation du nickel et de l'aluminium seuls et en mélange 105
Figure II-14 : Niveaux des facteurs sur le domaine expérimental.....106
Figure II-15 : Matrice d'expériences : distribution des essais sur le domaine expérimental 111
Figure II-16 : Schéma de synthèse de l'approche mise en œuvre 117
Figure III-1 : Protocole expérimental.....121
Figure III-2 : : Hypothèses pour l'impact du délai entre précipitation et centrifugation sur le rendement de précipitation 123
Figure III-3 : Interface obtenue pour la modélisation du zinc dans le mélange nickel/zinc.....128

Figure III-4 : Représentation des résidus pour le zinc dans le mélange Ni/Zn 129
Figure III-5 : Répartition des résidus par classes, pour le nickel dans Ni/Cr 130
Figure III-6 : Répartition des résidus par classes, pour le zinc dans Ni/Zn 130
Figure III-7 : Illustration de l'effet du pH et du pH² sur les courbes de rendements de la précipitation, en fonction du pH 138
Figure III-8 : Courbes de rendement de précipitation : cas du mélange Zn/Cr 139
Figure III-9 : Courbes de rendement de précipitation : cas du mélange Ni/Cr 141
Figure III-10 : Courbes de rendement de précipitation : cas du mélange Zn/Ni 142
Figure III-11 : Evolution du rendement de précipitation en Zn dans le mélange Zn/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés 146
Figure III-12 : Evolution du rendement de précipitation en Cr dans le mélange Zn/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés 147
Figure III-13 : Evolution du rendement de précipitation en Ni dans le mélange Ni/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés 148
Figure III-14 : Evolution du rendement de précipitation en Cr dans le mélange Ni/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés 148
Figure III-15 : Evolution du rendement de précipitation en Zn dans le mélange Zn/Ni, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés 149
Figure III-16 : Evolution du rendement de précipitation en Ni dans le mélange Zn/Ni, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés 149
Figure III-17 : Non influence de la vitesse sur le rendement de précipitation pour Ni dans un mélange 50/50 Zn/Ni, pour t=0 150
Figure III-18 : Hiérarchisation des effets des différents facteurs opératoires sur le rendement de nickel précipité dans le mélange Ni/Zn 152
Figure III-19 : Répartition des résidus sur la réponse estimée pour le chrome dans le mélange Ni/Cr 154
Figure III-20 : Le pilote de précipitation – photographie légendée 162
Figure III-21 : Tableau d'alimentation - photographie légendée 163
Figure III-22 : Comportement d'un fluide dans le cas d'un vortex et d'une agitation excentrée inclinée [Roustan M., 2002] 164
Figure III-23 : Comparaison des protocoles utilisés aux échelles laboratoire et pilote 165
Figure III-24 : Dimensions de la pale de l'agitateur 168
Figure III-25 : Abaque de détermination du coefficient de traînée pour la pale d'un agitateur laboratoire [Baudry P., 1984] 169
Figure III-26 : Synoptique du protocole des tests de floculation 171
Figure III-27 : Evolution de la turbidité en fonction de la durée de décantation 172
Figure III-28 : Evolution de la turbidité en fonction du temps de décantation 173
Figure III-29 : Caractérisation des essais pilote 180
Figure IV-1 : Dispositif expérimental de synthèse des deux HDL [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] par coprécipitation 186
Figure IV-2 : Diffractogramme X de [Zn-Ni-Cr-SO_4] 188
Figure IV-3 : Diffractogramme X de [Zn-Ni-Al-SO_4] 188
Figure IV-4 : Spectre infrarouge de [Zn-Ni-Cr] 189
Figure IV-5 : Spectre infrarouge de [Zn-Ni-Al] 189
Figure IV-6 : Diffractogramme X d'un échantillon de boue industrielle 191
Figure IV-7 : Diffractogramme X d'un échantillon de boue industrielle BHM après un traitement thermique à 550 °C et 1200°C respectivement 193
Figure IV-8 : Spectres infrarouge de la boue industrielle et du HDL [Zn-Ni-Cr] 194
Figure IV-9 : Facteurs influençant l'adsorption [Tardif V., 2006] 196
Figure IV-10 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [Giles C.H. et al., 1960] 198
Figure IV-11 : Etude cinétique de l'adsorption de chromates sur un HDL [Zn-Ni-Cr-sulfates] 201
Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption de chrome^{VI} sous forme chromates sur [Zn-Ni-Cr-SO_4] 202
Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption du chrome^{VI} sous forme chromates sur [Zn-Ni-Al-SO_4] 204
Figure IV-14 : Isotherme d'adsorption de chrome^{VI} sous forme chromates sur la boue industrielle 206
Figure IV-15 : Spectres IR des composés [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 pour différentes concentrations initiales en chrome^{VI} 207

Figure IV-16 : Diffractogramme X de la boue obtenue par coprécipitation d'effluents industriels par de la soude à pH=8,5 214
Figure IV-17 : Comparaison des diffractogrammes X de la boue obtenue par coprécipitation et d'un HDL [Zn-Cr-sulfates].....214
Figure IV-18 : Spectres IR de la boue élaborée en laboratoire, de la boue industrielle et de [Zn-Ni-Cr-SO_4] 215
Figure IV-19 : Isotherme d'adsorption de chrome^{VI} sous forme chromates sur la boue élaborée en laboratoire 216
Figure IV-20 : Diffractogrammes X des composés boue-CrO_4 pour différentes concentrations initiales en chrome^{VI}.....216

« Quand tu arrives en haut de la montagne, continues de grimper. »

proverbe tibétain

Introduction Générale

L'industrie de traitement et de revêtement de surfaces remplit deux fonctions principales : la lutte contre la corrosion et l'usure des pièces. Cette activité vise à modifier les propriétés de surface de pièces métalliques ou plastiques, par l'utilisation de produits chimiques.

Ainsi, avec 20 % de la pollution industrielle française en 1997, le traitement de surfaces fait parti des secteurs d'activité les plus polluants. En effet, le recours à des métaux et à des adjuvants comme des surfactants, des tensio-actifs, des acides, etc. est responsable de la production d'eaux usées contenant des résidus de type cyanures, acides, bases, métaux lourds (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+}, etc.). Il s'agit d'eaux de rinçages, de bains de traitement et de bains usés. Du fait de leur toxicité vis à vis de l'environnement, ces effluents industriels doivent être traités pour respecter les seuils imposés par la réglementation, avant le rejet dans le milieu naturel.

En 2004, 4,3 milliards d'€ ont été alloués par les industriels, pour les dépenses courantes en faveur de l'environnement [SESSI, 2004]. Ce montant témoigne de sa prise en compte importante, dans la production industrielle qui est très largement incitée par une réglementation de plus en plus contraignante.

La Directive IPPC 96/61/CE impose ainsi aux industriels, la prévention de la pollution de l'environnement par l'utilisation des meilleures techniques disponibles (MTD). Elles sont désignées par la Directive (article 2-11) comme : « le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble » [IPPC, 1996].
Deux types d'actions complémentaires sont à envisager, selon qu'elles se placent en amont de la pollution, actions préventives, ou en aval, actions curatives de traitement des rejets.
En outre, la priorité est donnée à ce deuxième type de démarche, dans la mesure où près de 60% des investissements sont utilisés pour le traitement et l'élimination des polluants. Les dépenses pour la dépollution de l'eau représentaient en 2004, un peu moins d'un tiers des investissements soit 260 millions d'€ [SESSI, 2004].

Les modifications éventuelles à apporter pour satisfaire sans cesse aux exigences de la réglementation, au titre des MTD, demandent souvent un investissement important. En effet si après traitement en station d'épuration physico-chimique par exemple, les concentrations résiduelles en métaux répondent aux exigences de la réglementation actuelle, il n'en sera pas de même dans un avenir proche. Les seuils évoluent en effet, vers des valeurs plus sévères, risquant même d'être inférieures à la solubilité des hydroxydes métalliques. L'entrée en vigueur en septembre 2006, d'un nouvel arrêté ministériel (30 juin 2006) pour les ateliers de traitement de surfaces témoigne du caractère évolutif de la réglementation.

Les dépenses pour la protection de l'environnement sont alors difficiles à supporter pour des ateliers du traitement et du revêtement de surfaces souvent de tailles petite à moyenne. De surcroît, l'activité de ces entreprises repose principalement sur des contrats de sous-traitance, les donneurs d'ordre obligeant de ce fait les ateliers à être sans cesse performants en terme de délais, de prix et de qualité industrielle.
Dans ces conditions, le respect des seuils apparaît comme un facteur supplémentaire de diminution des marges de l'activité, déjà plutôt réduites, d'autant qu'il est difficile de répercuter les coûts en faveur de l'environnement sur les donneurs d'ordre .
Compte tenu de ce qui précède, il est intéressant de chercher à optimiser un procédé déjà existant et largement utilisé dans les ateliers de traitement de surfaces, ceci n'engendrant pas de dépenses importantes, contrairement au cas d'introduction d'une nouvelle technologie.
Nos recherches, s'inscrivant dans le cadre des meilleures techniques disponibles, portent alors sur l'optimisation du traitement physico-chimique des effluents arrivant en station d'épuration. Il inclut une étape de précipitation, généralement obtenue avec de la soude ou de la chaux éteinte. Suivent la floculation et/ou coagulation des rejets industriels qui sont ensuite séparés par décantation. Les résidus obtenus sont des boues d'hydroxydes métalliques.

D'après certains industriels, même si elle est très couramment utilisée et parfaitement connue, la précipitation à la soude en milieu industrielle mériterait d'être mieux maîtrisée pour être utilisée plus efficacement (adaptabilité en fonction de la nature des effluents à traiter, meilleurs rendements de précipitation, diminution des coûts).

Le premier objectif des travaux de recherche faisant l'objet de ce mémoire, est alors d'améliorer la précipitation des métaux lourds dans les effluents et de proposer aux traiteurs de surfaces un outil pour déterminer notamment les pH optimaux de précipitation selon les métaux en présence.

En effet, alors que la précipitation de métaux seuls en solution a été largement étudiée, les travaux portant sur plusieurs métaux sont plus limités. Or, les effluents de traitement de surfaces contiennent plusieurs cations métalliques en solution. Nos travaux ont alors porté sur l'étude et la modélisation des conditions optimales de précipitation du zinc, du nickel et du chrome en mélanges bimétalliques. Les expériences portent sur des solutions synthétiques, à l'échelle laboratoire puis pilote (les perspectives étant une validation au niveau industriel).

L'optimisation de l'étape de précipitation ne se limite pas à l'insolubilisation des métaux lourds, mais également au devenir des boues formées. Ainsi, notre deuxième objectif est de valoriser les hydroxydes métalliques obtenus à partir de solutions synthétiques et d'effluents industriels, ainsi que des boues prélevées en industrie.. En outre, l'étude bénéficie d'un partenariat avec la Société Forézienne de Traitement de Surface (SFTS). L'intérêt de nos travaux est présenté sur la Figure 1.

Le contexte et les enjeux de ce travail de recherche sont développés lors d'un état des lieux du traitement de surfaces et de l'épuration des effluents. La démarche, le matériel et les méthodes utilisées font suite à cette première partie. La phase expérimentale et la modélisation sont présentées ensuite. Enfin, est proposée une solution alternative au devenir actuel des boues obtenues dans les conditions optimales définies à partir des modèles établis.

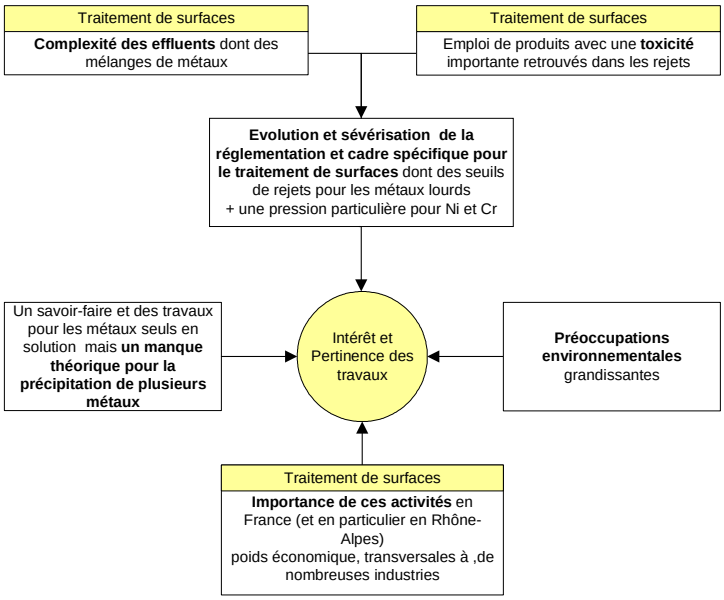


Figure 1 : Intérêt des travaux de recherche

I Activités de traitement de surfaces et épuration des effluents : état des lieux

L'activité de traitement de surfaces se caractérise par la mise en oeuvre de procédés particuliers. Ces derniers nécessitent l'utilisation de produits chimiques qui justifie l'application d'une réglementation contraignante, imposant de traiter les effluents et d'en éliminer les métaux lourds par précipitation.

I.1 Le traitement de surfaces

Le traitement de surfaces occupe une place importante dans notre économie avec :

- 2300 entreprises dont environ 84% employant moins de 20 salariés [Boniou A. et al, 2005], [SATS, 2004],
- l'emploi en 2002 de près de 30 000 personnes : 20 000 salariés pour les entreprises de plus de 20 personnes et 10 000 pour les entreprises de moins de 20 personnes [Boniou A. et al, 2005], [SATS, 2004],
- un chiffre d'affaires pour l'activité de l'ordre de 2 milliards d'€ en 2004 (hors peintures) [SESSI, 2004].

Ces chiffres placent la France depuis 2002, au 3ème rang européen, en termes de chiffre d'affaires[1] et de nombre de salariés [Boniou A. et al, 2005].

I.1.1 Qu'est-ce que le traitement de surfaces ?

La qualité (d'un point de vue de l'utilisateur) et la performance d'un produit ne se jugent pas seulement sur ses performances techniques mais aussi sur sa fiabilité, sa durée de vie, son aspect. C'est dans ce contexte de compétitivité que le traitement de surfaces trouve son intérêt en permettant d'augmenter et de pousser les limites des pièces, en améliorant leur résistance à l'usure et leur aspect esthétique.

En outre, les opérations de traitement de surfaces peuvent être définies comme des procédés industriels appliqués sur un matériau pour lui donner des propriétés spécifiques, sans changer ses caractéristiques intrinsèques. En effet, seule la fonction ou l'aspect de la surface est modifiée par l'apport d'un revêtement ou après un traitement [SATS, 1999a].

Par ailleurs, l'activité est peu structurée, dans la mesure où elle est caractérisée par un nombre important d'entreprises, de taille variable. Une distinction peut alors être faite entre les façonniers et les ateliers intégrés. Les façonniers correspondent à des entreprises petites à moyennes (de 20 à 250 salariés), n'ayant aucun lien avec un grand groupe industriel. La gestion doit être souple et se fait souvent de façon réactive par rapport aux donneurs d'ordre[2].

Les ateliers intégrés sont souvent la propriété de grosses sociétés. Leur existence est motivée par la fabrication de grandes séries répétitives et par des procédés de traitement en continu sur des produits semi-finis[3]. Ils sont en général cloisonnés dans

[1] 13% du chiffre d'affaires de l'Europe des 25

[2] Juridiquement, le donneur d'ordres désigne l'entreprise passant commande auprès d'une autre. Source : Dixeco de l'Entreprise Réseau. Pour comprendre les Nouvelles Formes d'Organisation, Ceneco-Lentic, Liège, asbl Archipel-Microbus, 1999

[3] produits ayant déjà subi certaines transformations, mais qui en nécessitent d'autres avant d'être prêts à l'usage Source : NACE Rév. 1, Nomenclature statistique des activités économiques dans la Communauté européenne, Introduction, Eurostat, mai 1996, p. 21.

une spécialité pour laquelle ils sont performants. Néanmoins, compte tenu de la logique de succession de séquences de traitement de surfaces relativement standards, certains façonniers tendent à intégrer la maîtrise des métiers situés en amont et en aval de leur activité [SATS, 1999a], [SATS, 1999b].

Du fait du coût souvent élevé des équipements de traitement de surfaces, de la technicité et du savoir-faire importants que nécessite la maîtrise des procédés, chaque professionnel se spécialise en général, dans une famille de traitements. Selon une étude du Sessi de 2004, les façonniers regroupent 334 entreprises employant au total 18 500 personnes, alors que seulement 3 500 employés travaillent dans les ateliers intégrés (entreprises de plus de 250 salariés) [SESSI, 2004].

I.1.2 Importance des activités de traitement de surfaces

Le poids et l'intérêt du traitement et revêtement de surfaces dans notre économie sont liés à plusieurs caractéristiques particulières de ce secteur.

I.1.2.1 Une activité multi-régions

Les installations de traitement de surfaces sont fortement dispersées sur le territoire français et inégalement réparties dans les régions. En effet, en 2004 les deux principaux bassins d'activité économique que sont les régions Parisienne et Rhône-Alpes regroupent respectivement 20% et 15% de la totalité des entreprises (120 établissements en Rhône-Alpes) et des salariés. Les enjeux économiques liés au traitement de surfaces ne se déclinent alors plus seulement au niveau national, mais ont pour ces deux pôles, un poids régional important [SESSI, 2004].

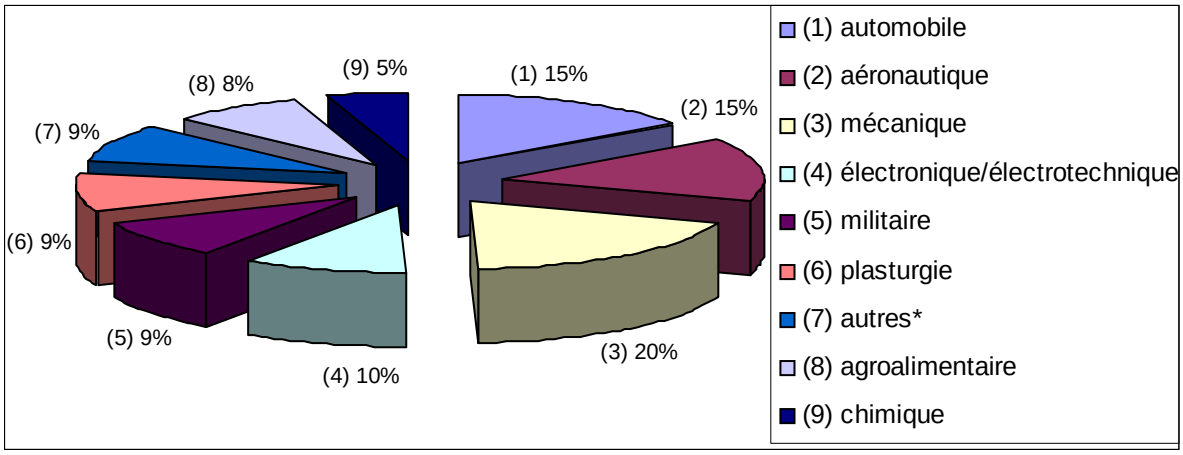
I.1.2.2 Une activité multi-produits et multi-fonctions

Quasiment tous les objets de notre quotidien ont subi un traitement ou revêtement de surfaces. En 1997, 900 000 tonnes de matériaux ont été appliquées sur environ 3 milliards de m² de surfaces, hors peintures industrielles [SATS, 1999a].

Le traitement de surfaces a alors une place essentielle dans la production industrielle de par ses fonctions très diversifiées, fonctions pouvant de surcroît se combiner [Rigaud J., 1998]. Elles couvrent trois catégories d'objectifs détaillés en annexe I-1.

- l'augmentation de la durée de vie et de la fiabilité d'un produit,
- le contrôle des performances d'une pièce,
- l'amélioration de l'aspect externe d'un objet [Guillais J-C., 1999], [Boniou A. et al, 2005], [SATS, 1999a].

Comme il répond à de nombreuses fonctions et grâce à son adaptabilité importante, le traitement de surfaces est omniprésent dans la quasi-totalité des secteurs industriels. Sa place dans l'économie est importante. Selon une enquête de 2004 auprès des sous-traitants de traitement de surfaces [SATS, 2004], la mécanique est l'industrie qui sollicite le plus cette activité, avec 19% du chiffre d'affaires total. Comme le montre la *Figure I-1*, elle précède l'aéronautique et la construction des véhicules automobiles.



* l'hydraulique, le textile, les travaux publics, la papeterie, l'informatique/connectique, etc.

Figure I-1 : Importance du traitement de surfaces par secteurs industriels, en 2004 [SATS, 2004]

De plus, par ordre d'importance du chiffre d'affaires, le maintien du matériau grâce à l'anticorrosion et l'anti-usure ainsi que l'amélioration de l'aspect sont parmi les fonctions principales du traitement de surfaces (annexe I-1).

I.1.2.3 Une activité avec de multi-technologies

Selon l'encyclopédie Universalis[4], le traitement de surfaces consiste en une suite d'opérations mécaniques, chimiques, électrochimiques ou physiques visant à adapter la surface à des conditions d'utilisation particulières, dont des pré- et intertraitements. Ils sont présentés dans le *Tableau I-1* [Laforest V., 1999], [SATS, 1999a].

Tableau I-1 : Prétraitements et intertraitements [Laforest V., 1999]

Types de pré- et intertraitements	**Propriétés – descriptions**
Dégraissage	permet de nettoyer la pièce de toutes traces de graisse ou d'huile afin de la préparer au revêtement suivant agit à l'aide de solvants organiques ou aqueux dégraissage électrolytique, chimique ou par ultrasons
Décapage	agit par dissolution chimique de la surface métallique agit à l'aide d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique ou fluorhydrique
Démétallisation	permet d'éliminer la couche superficielle de métal sur la pièce traitement chimique ou électrolytique
Neutralisation	permet de stopper la réaction chimique après traitement s'effectue en milieu acide ou basique

En plus des opérations du *Tableau I-1*, les pièces subissent différents types de traitement et revêtement de surfaces (annexe I-1), dont nous ne retiendrons que les revêtements par voie humide, procédés utilisés par l'entreprise SFTS, partenaire industriel de cette thèse. Ces procédés sont détaillés sur la *Figure I-2*. Les dépôts électrolytiques reposent sur la réduction d'une forme ionique en solution du métal d'apport, à la surface du substrat, grâce à un courant électrique. Les dépôts chimiques

[4] consultation juin 2006

ont pour principe la réduction chimique du métal d'apport dans un sel dissous. Enfin, le substrat peut être immergé au sein du métal d'apport, fondu.

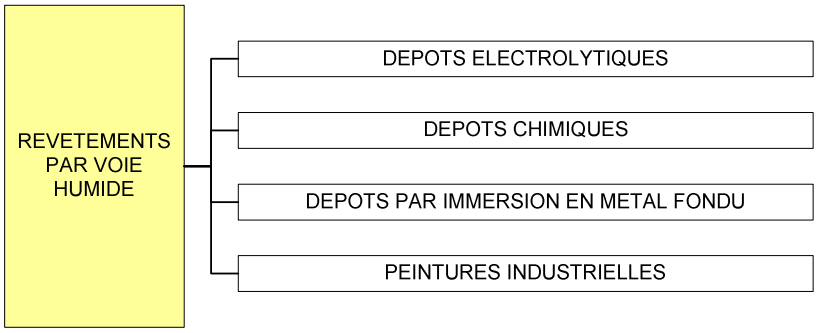


Figure I-2 : Les procédés de revêtements par voie humide [SATS, 1999b]

La *Figure I-3* présente ces trois méthodes [Béranger G. et al, 2005], [SATS, 1999b].

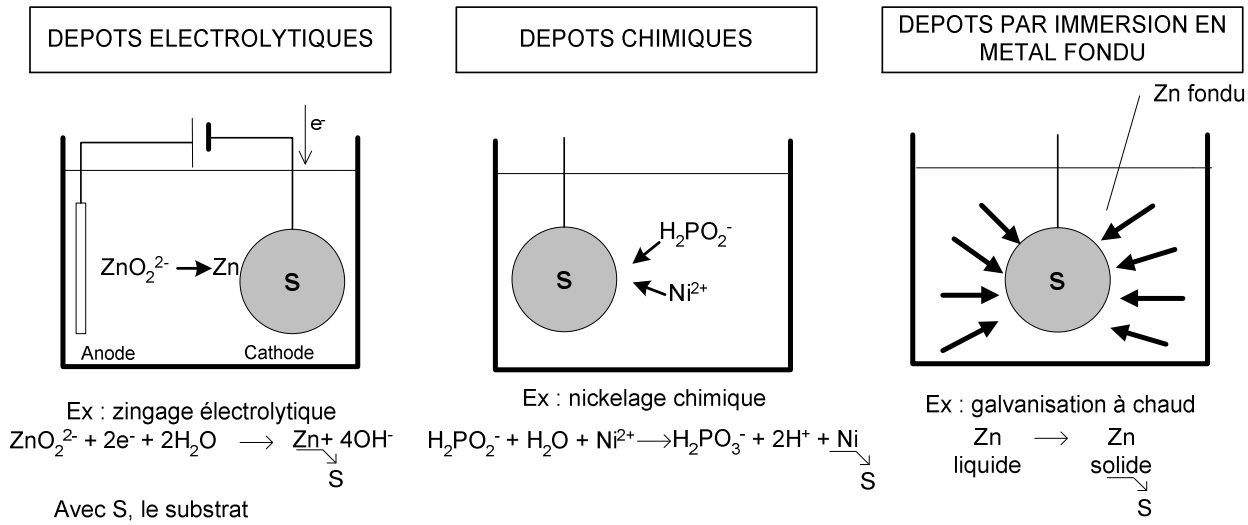


Figure I-3 : Procédés par voie humide [Lacourcelle L., 1996], [SATS, 1999b]

Les revêtements représentent plus d'un tiers de l'activité en 2004 (dont 28 % pour les traitements par voie humide) et près de 67% en excluant les peintures et laques (annexe I-1) [Boniou A. et al, 2005].

NB : pour éviter une écriture trop lourde, les termes de traitement de surfaces sont utilisés pour désigner à la fois le traitement et le revêtement de surfaces.

Conclusion : le traitement de surfaces est sollicité par toute l'industrie. L'activité se veut multi-produits (variété des pièces traitées), multi-fonctions, multi-applications (nombreux secteurs concernés), multi-traitements (plusieurs procédés possibles pour un métal et une place importante du traitement par voie humide, en terme de C.A.) et multi-régions. Ce secteur est incontournable dans l'économie française et occupe une place de choix en région Rhône-Alpes [Rigaud J., 1998].
Mais comme toute activité industrielle, la production en traitement de surfaces s'accompagne de rejets avec des conséquences possibles sur l'environnement. Les technologies utilisées doivent en outre être associées à la notion de pollution.

I.2 Technologies de traitement de surfaces et pollution

En tant qu'activité industrielle, le traitement de surfaces, est responsable, du fait de l'utilisation de produits chimiques, de la production de déchets solides et liquides ainsi que d'effluents gazeux et/ou liquides, pouvant contenir des substances polluantes.

I.2.1 Définition de la notion de pollution

Avant d'aborder la pollution par le traitement de surfaces, il est nécessaire de revenir à la notion de pollution. La Directive Européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 la définit comme : l' « Introduction directe [Boeglin J-C, 1997] ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou […] terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier » [DEE,2006].

D'après Jean Claude Boeglin [Boeglin J-C, 1997], expert international du NANCIE[5], la pollution de l'eau correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et bactériologique), suite entre autre au rejet de substances solides ou dissoutes (métaux lourds en solution) pouvant :

- perturber l'équilibre (biologique notamment) du milieu en rendant toute vie animale ou végétale aléatoire ;
- rendre l'eau impropre à une quelconque réutilisation que ce soit la production d'eau pour la consommation humaine ou destinée à une utilisation industrielle.

Enfin un polluant peut se définir comme « un agent physique, chimique ou biologique qui provoque une gêne ou une nuisance dans le milieu liquide ou gazeux. Au sens large, le terme désigne des agents qui sont à l'origine d'une altération des qualités du milieu, même s'ils y sont présents à des niveaux inférieurs au seuil de nocivité. Un polluant est dit altéragène[6]. On peut désigner sous le terme de polluant toute substance artificielle produite par l'homme et dispersée dans l'environnement, mais aussi toute modification d'origine anthropogène affectant le taux ou (et) les critères de répartition dans la biosphère d'une substance naturelle propre à tel ou tel milieu »[7] [DEE,2006].

Dans les définitions précitées, deux idées importantes sont à retenir pour cerner les notions de pollution et de polluant :

- **une origine anthropique ;**
- **des altérations potentielles sur l'écosystème et/ou la santé humaine.**

I.2.2 Origine et nature de la pollution

Les pollutions et nuisances issues du traitement de surfaces résultent d'une part de la manipulation de réactifs toxiques et de leurs produits de dégradation, et d'autre part des substrats traités et de leur réaction avec ces produits [Rigaud J., 1998].

[5] centre international de l'eau de Nancy
[6] qui provoque directement ou indirectement, une modification défavorable dans un milieu donné
[7] la pollution peut aussi être d'origine naturelle

I.2.2.1 Dispositif en voie aqueuse et origine de la pollution

Les ateliers de traitement de surfaces comportent une à plusieurs chaînes de production [Communauté Européenne, 2005], affectées à un type d'action particulier (exemple : nickelage, zingage, chromage). Une gamme de traitement de surfaces se compose d'une série d'opérations regroupées en modules, généralement constitués d'une partie active : le traitement (bain) et d'une fonction de rinçage (rinçages).

Toute chaîne de traitement de surfaces va être à l'origine de l'émission de polluants et les flux de pollution[8] liquides, solides ou gazeux sont spécifiques au module d'activité. Le flux polluant total dépend principalement de la composition des flux de pollution de chaque module et de leur part dans le flux global [SATS, 1999a]. Les effluents issus des activités d'entretien sont des sources annexes de pollution mais ils représentent parfois une proportion importante des flux à traiter [Rigaud J., 1998].

En fait la pollution totale est difficilement quantifiable, car dépendante du mode de fonctionnement de l'atelier, et de son activité à un moment ou une période précise [SATS, 1999a]. Les débits et les flux de polluants sont ainsi variables en qualité et en quantité surtout chez les façonniers [Rigaud J., 1998].

Quant aux bains de rinçage, ils s'intercalent généralement entre les postes de traitement. Ils servent à arrêter la réaction et réduisent alors la concentration des produits chimiques utilisés, à un seuil acceptable, pour éviter la contamination d'un bain par le précédent et pour la sécurité des employés.

Selon leur fonctionnement, les rinçages peuvent se faire par immersion ou par aspersion. Pour ces derniers, l'eau est projetée sur les pièces. Pour l'autre dispositif, selon que le rinçage soit statique, dit « mort » ou dynamique, dit « courant », l'eau est renouvelée après atteinte d'une concentration limite, ou le flux aqueux est continu [Laforest V., 1999].

Les émissions aqueuses principales, dépendent alors de la gestion des rinçages et de celle des bains concentrés de traitement et assimilés (vidange des bains de décapage, de dégraissage, de revêtement pollués ou usagés et également celle des éluats de résines, voire des rinçages « morts »).

Par ailleurs, nous pourrions penser que la pollution engendrée au cours des rejets peut être assez stable si la production est régulière (plutôt dans le cas des ateliers intégrés) ou très variable selon les « campagnes de production » (plutôt dans le cas des façonniers) [Boeglin J-C, 2001].

Mais dans la plupart des cas, les flux de polluants sont générés par à-coups car ils dépendent de la gestion des bains « usés ». L'importance de ces flux est fixée par :

- les fréquences de vidanges,
- les volumes de bains vidangés,
- les concentrations en polluants mises en jeu.

Quant aux rinçages fonctionnant en continu, ils génèrent des flux quasi constants mais en lien direct avec les volumes de bains entraînés lors des opérations successives de traitement.

[8] Un flux de pollution correspond à la quantité de pollution émise par une source polluant par unité de temps.

Conclusion : les dispositifs de revêtements par voie aqueuse possèdent en général deux types de bains selon leur usage et deux sortes de rinçages selon leur fonctionnement. Une caractérisation fine du flux de pollution total est difficile, car la nature des rejets et leur importance relative varient selon le fonctionnement de l'entreprise. En dépit de rejets continus ou discontinus d'une grande diversité, il est néanmoins possible d'identifier les principaux polluants rencontrés en traitement de surfaces [Boeglin J-C., 1999].

I.2.2.2 Principaux polluants

Les matériaux d'apport pour des fonctions de revêtements peuvent être de différents types, comme les métaux et alliages (zinc^{II}, nickel^{II}, chrome^{III}), les céramiques, les matériaux organiques et assimilés (peintures), etc. Les résidus des composés précités peuvent se retrouver dans les rejets. Le *Tableau I-2* présente les principaux polluants rencontrés en traitement de surfaces ainsi que leurs origines.

La variété des effluents aqueux et des polluants qu'ils contiennent selon les technologies utilisées, est responsable de la complexité des rejets liquides de traitement de surfaces [Communauté Européenne, 2005].

Tableau I-2 : Liste non exhaustive des polluants spécifiques au traitement de surfaces [Boeglin J-C., 1999], [Rigaud J., 1998], [SATS, 1999a]

Polluants (avec exemples)	Origine
Métaux (zinc, nickel, chrome, cuivre, aluminium, fer, cadnium)	préparation de surfaces, dépôt chimique, dépôt électrolytique, conversion, anodisation, traitement thermique, démétallisation
Cyanures (CN^-, SCN^-)	dégraissage, dépôt, traitement thermique
Matières en suspension (MES)	hydroxydes métalliques, carbonates, poussières
Composés phosphorés	dégraissage, phosphatation, traitement thermique, brillantage, nickelage chimique
Composés azotés (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-)	dégraissage, décapage, dépôt, phosphatation, traitement thermique, gravure, brunissage
Composés Organiques	huiles, graisses, solvants, mouillants, brillanteurs
Composés organo-halogénés	huiles chlorées, solvants de dégraissage et solvants de peinture
Fluorures	décapage, passivation, polissage, dépôt
Autres sels (Cl^-, SO_4^{2-}, K^+, Na^+, Ca^{2+})	divers
Acides et bases	régulation du pH, décapage, etc
Déchets dangereux (boues…)	épuration des effluents liquides

I.2.2.3 Type de pollution associée au traitement de surfaces

Il est possible de caractériser la pollution selon des critères relatifs à sa nature, sa nocivité et ses effets. Les effluents issus des activités industrielles sont des mélanges hétérogènes. Comme le montre le *Tableau I-2,* les rejets de traitement de surfaces contiennent ainsi principalement des matières minérales sous forme de composés

solubles dans l'eau, ainsi que des éléments phosphorés (voire azotés). Nous parlerons alors respectivement de pollution minérale soluble à caractère toxique et de pollution phosphorée (et azotée) [Boeglin J-C., 1999]. En outre, la pollution toxique issue des activités de traitement de surfaces représente 30 à 40 % de celle provenant de l'ensemble des industries françaises [Rigaud J., 1998].

I.2.2.4 Impacts généraux des rejets sur le milieu récepteur

La prise en compte du milieu récepteur dans la démarche de dépollution et la définition des conditions de rejet sont importantes à considérer en aval de la station d'épuration. En effet, le milieu récepteur possède une certaine « capacité d'accueil » de la pollution, selon sa nature et sa dimension [Boeglin J-C., 1999].

Par ailleurs, la pollution des effluents liquides est la plus importante lors du traitement de surfaces, responsable de 30% de la pollution aqueuse industrielle totale.
Dans les effluents, les polluants peuvent interagir et la collecte séparative ne peut pas toujours être envisagée. De plus les débits et les flux de polluants sont variables en qualité et en quantité, particulièrement chez les façonniers [SATS, 1999a].

Les rejets de substances polluantes sont susceptibles de modifier quantitativement les constituants des milieux récepteurs. Les impacts possibles de la pollution minérale soluble toxique et de la pollution phosphorée (et azotée) générées par le traitement de surfaces sont présentés dans le *Tableau I-3* [Boeglin J-C., 1999].

Tableau I-3 : Impacts généraux de la pollution engendrée par le traitement de surfaces [Boeglin J-C., 1999]

Origine de la pollution	Impact sur le milieu naturel
Acidité ou basicité	Toxicité aigüe entrainant une mortalité rapide
Oxydants ou réducteurs (chromates, cyanures, sulfures…)	Toxicité aigüe entrainant une mortalité rapide
Eléments toxiques (métaux lourds : Cu, Pb, Zn, Cd, Hg...)	Toxicité différée par bioaccumulation (troubles du métabolisme des espèces)
Composés azotés (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-) et phosphorés	Eutrophisation : prolifération surabondante d'algues, toxicité

Les conséquences possibles de ces pollutions sur les écosystèmes peuvent alors être directes ou le plus souvent indirectes et différées. En effet, certaines substances selon leur flux et leur forme chimique (métaux) peuvent provoquer une toxicité aiguë. Ainsi, le rejet de bains concentrés va être responsable d'une pollution directe accidentelle. Quant aux effets indirects et différés sur les biocénoses, ils sont difficiles à appréhender. Ils concernent les perturbations des conditions physicochimiques et/ou biologiques du milieu, en présence de substances anthropogéniques.

Les dérèglements occasionnés auront comme conséquences potentielles :
- une modification de la toxicité de certains éléments (§I.2.3.3),
- l'apparition de déséquilibres favorisant quelques espèces mais surtout néfastes à la majorité d'entre elles.

Les effets indirects des substances sont aussi à l'origine d'un risque de toxicité chronique avec l'accumulation de substances non métabolisables et non assimilables.
En outre, un polluant pour être dangereux doit associer des propriétés :
- de toxicité,
- de bioaccumulation,
- de rémanence pour empêcher la destruction ou le rejet des molécules par l'organisme [Boeglin J-C., 1999].

Or, La pollution métallique a un caractère toxique, rémanent et bioaccumulatif, justifiant de chercher à améliorer l'élimination des métaux lourds [Pichard A., 2005a], [Pichard A., 2005b], [Pichard A., 2006].

Par conséquent, parmi la diversité des polluants inorganiques susceptibles d'être produits lors du traitement de surfaces (*Tableau I-2*), nous axerons nos propos sur les trois métaux concernés par ces travaux : le zinc, le nickel et le chrome.

I.2.3 Toxicité du zinc, du nickel et du chrome et comportement dans l'environnement

Comme d'autres métaux lourds, le zinc, le nickel et le chrome ont des caractéristiques qui font qu'ils représentent un risque potentiel pour la santé humaine et les écosystèmes et posent en outre un problème environnemental majeur. Persistants et mobiles dans l'environnement, leur large utilisation dans le commerce et l'industrie augmente leur possibilité d'accumulation dans l'eau, le sol, la chaîne trophique [Herkovits J. et al, 2000], [Kamal M. et al., 2003].

I.2.3.1 Le zinc, le nickel et le chrome : caractéristiques générales et utilisations en traitement de surfaces

a - Caractéristiques générales de ces trois métaux

Les métaux lourds désignent l'ensemble des éléments métalliques de forte masse atomique (supérieure à 5g/cm^3). Ils sont présents généralement sous forme de traces dans tous les compartiments de l'environnement : eau, air, sol et biosphère [Anderson R.A., 1997], [Bernhard R. et al, 2005], [Cervantes C. et al, 2001], [Fendorf S.E., 1994], [Pichard A., 2005a, 2005b, 2006], [Shanker Arun K. et al, 2005], [Sivakumar S. et al., 2004].

Le zinc^{II}, le nickel^{II} et le chrome^{III} sont des oligo-éléments essentiels c'est-à-dire qu'ils sont nécessaires à faible dose pour la vie de nombreux organismes [Bernhard R. et al, 2005], [Herkovits J. et al, 2000], [Pichard A., 2005a], [Pichard A., 2005b], [Pichard A., 2006], [Shanker Arun K. et al, 2005].

Mais en carence ou en excès, ces métaux peuvent devenir toxiques, avec des effets négatifs sur les organismes vivants[9] [ncagr, 2005]. Un effet protecteur du zinc par rapport à la toxicité des autres métaux a été mis en évidence.

L'observation des relations Zn-Ni montre que les mammifères ayant un déficit en nickel ont aussi un manque en zinc. De plus un manque en nickel a pour résultat une diminution conséquente du zinc dans les organes [Herkovits J. et al, 2000].
Par ailleurs, pour le zinc et le nickel, la forme divalente est l'état d'oxydation le plus courant, car le plus stable sur une large gamme de pH [Pichard A., 2005b], [Pichard A., 2006]. Le chrome élément n'existe pas à l'état naturel. Actif d'un point de vue d'oxydoréduction, il est stable dans l'environnement sous deux états d'oxydation : trivalent et hexavalent, auxquels il faut associer des propriétés chimiques, une toxicité, une mobilité et une biodisponibilité différentes. La forme hexavalente est hautement toxique pour les êtres vivants. Elle est soluble, plus mobile dans les sols et plus biodisponible que le Cr^{III}, [Banks M.K. et al, 2005], [Cervantes C. et al, 2001], [Dirilgen N.et al, 2002], [Fendorf S.E., 1994], [Shanker Arun K. et al, 2005].

[9] une carence en zinc peut entraîner des impacts négatifs sur la reproduction et le développement

b - Leur utilisation en traitement de surfaces

Le zinc est principalement utilisé pour la galvanisation des aciers, assurant leur protection de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde et l'acier galvanisé est utilisé dans le secteur automobile. Les autres procédés de traitement de surfaces utilisant le zinc sont outre les peintures, l'électrozingage, la métallisation, les dépôts en phase vapeur, la shérardisation.

L'utilisation du nickel par voie électrolytique ou chimique dépend de l'objectif recherché. Le revêtement électrolytique compte parmi les principales sources d'émission de ce métal dans l'environnement [Herkovits J. et al, 2000]. Offrant une résistance élevée à l'oxydation et à la corrosion le nickel pourra être utilisé en sous-couche. Il peut former des alliages métalliques aux propriétés intéressantes avec le fer ou le cuivre. Il a aussi une fonction décorative, en tant que revêtement brillant. Enfin, le nickel montre des propriétés physicochimiques dont une microdureté et une ductibilité importantes et permet l'étanchéité du dépôt [Tardif V., 2006].

Le chrome est aussi largement utilisé dans les activités industrielles, en témoigne la production mondiale de son minerai de l'ordre de 10^7 tonnes (2001) [Cervantes C. et al, 2001]. Le Cr^{VI} est généré couramment à partir de sources anthropomorphiques (responsables d'une pollution étendue par le chrome et ayant augmenté sa biodisponibilité et sa biomobilité). Une part importante de cette production est à attribuer au traitement de surfaces où le chrome est très largement utilisé comme inhibiteur de corrosion dans l'électrodéposition ou les finitions métalliques [Herkovits J. et al, 2000], [Cervantes C. et al, 2001], [D. H. H. S., 2005], [ENSMSE, 2004a], [ENSMSE, 2004b]. Pour cette utilisation, les effluents contiennent de l'ordre de 25-100 mg/L de Cr^{VI} et 5-50 mg/L de Cr^{III}.

Le Cr^{III} est quant à lui majoritaire dans les rejets des activités de dépôts décoratifs [Dirilgen N. et al, 2002]. Il faut ainsi distinguer chromage décoratif et chromage dur. Dans le premier cas, ce sont les qualités de brillance, de résistance au ternissement et de dureté du chrome qui sont mises en avant. Quant au chromage dur, il garantit au matériau une résistance à la corrosion et à l'usure [ENSMSE, 2004a], [ENSMSE, 2004b], [Gigandet M.P. et al, 2004], [Quantin D., 1993]. De par sa production et son utilisation, le Cr^{VI} devient alors un polluant important dans le milieu naturel [Banks M.K. et al, 2005], [Cervantes C. et al, 2001], [Dirilgen N. et al, 2002], [Kanojia R.K. et al, 1996], [Shanker Arun K. et al, 2005], [Smit C.E., 1996], [D.H.H.S., 2005].

Enfin, il est fréquent que deux métaux soient associés au cours des traitements. Ainsi l'ajout d'aluminium dans un bain de zinc évite la formation d'un dépôt fer-zinc indésirable à la surface des pièces. De plus, le dépôt combiné de nickel et de chrome est le plus utilisé pour l'aspect décoratif des pièces [Tardif V., 2006].

La toxicité du zinc, du nickel et du chrome sont abordés ci-après.

I.2.3.2 Toxicité du zinc, du nickel et du chrome

a - Notion de toxicité

La toxicité peut être définie comme la « propriété d'une substance qui peut empoisonner un organisme vivant. Elle s'exprime généralement par un rapport entre la dose minimale capable de tuer un animal et le poids total de ce dernier ». [Manuila A. et al, 1981] En outre, la toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes impliquant des éléments néfastes pour le développement normal des organismes

vivants [Rigaud J., 1998]. Elle peut être aiguë[10] ou chronique[11]. De façon générale, la toxicité et la réponse d'un organisme exposé à une pollution métallique diffèrent selon des paramètres liés :

- à la source (nature, concentration, spéciation : ions libres, complexes organiques et forme chimique des sels métalliques),
- à la cible (tolérance selon l'espèce, biodisponibilité influencée par la forme chimique) et au milieu récepteur [Admiraal W., 1998], [Giotta L. et al, 2005], [Gomez S. et al, 1999], [Janssen C.R. et al, 2003], [Smit C.E. et al, 1996].

Ces deux éléments sont abordés ci-après pour le zinc, le nickel et le chrome.

b - Toxicité des métaux étudiés

Le zinc sous forme métallique a une faible toxicité par inhalation et voie orale. Certains composés du zinc (sous forme Zn^{2+}) ont des effets délétères. Des cas de mortalité sont aussi relevés pour ZnCl. Le zinc participe au maintien de l'intégrité du système immunitaire. Mais des doses trop élevées de Zn^{2+} peuvent entraîner une altération des réponses immunitaires [Pichard A., 2005b].

Le contact avec du nickel métallique peut avoir un effet allergisant chez certaines personnes. Des cas de mortalité par toxicité aiguë ont été rapportés suite à l'ingestion de Ni^{II}. Mais le problème posé par le nickel vient surtout d'une exposition chronique dans un cadre professionnel. Le nickel est ainsi répertorié dans les tableaux de maladies professionnelles, en tant que facteur aggravant de risque de cancer du poumon. La classification du nickel comme cancérogène n'est pas unanime selon les organismes de référence. Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a classé en 1990, les composés du nickel, sauf sa forme métallique, comme cancérigènes (groupe 1) [Pichard A., 2006].

Le chrome, excepté sous forme métal peut avoir un effet sensibilisant (asthme ou dermatite) [Pichard A., 2005a]. Le chrome^{VI} possède des propriétés carcinogènes et tératogènes. Selon des résultats combinés d'études épidémiologiques et cancérigènes sur des espèces animales, le chrome^{VI} est reconnu pour être un cancérigène humain et a été listé comme tel pour la 1ère fois, dans le premier rapport annuel sur les substances carcinogènes de 1980 [D.H.H.S., 2005].

I.2.3.3 Interactions avec l'environnement

a - Source de pollution et interactions entre métaux

La spéciation est un élément important de la source de pollution, notamment pour les mécanismes d'assimilation dans les plantes [Shanker Arun K. et al, 2005]. Or, la présence de ligands organiques comme l'EDTA, dans les effluents de traitement de surfaces peut être à l'origine de la formation de composés organométalliques, de toxicité différente de celle du sel métallique [Dirilgen N. et al, 2002].

[10] toxicité induite par l'administration d'une dose unique et massive de toxique, parfois décrite comme la dose qui risque à 50% de tuer un être vivant. fr.wikipedia.org/wiki/Toxicité_aiguë

[11] toxicité qui résulte de l'exposition répétée d'un organisme vivant à de faibles doses d'une substance sur une longue période (Parent, S. Dictionnaire des sciences de l'environnement. Broquet, Québec, 1990.)

La spéciation peut ainsi être modifiée par la présence simultanée de différents composés. Ce constat est important car les effluents de traitement de surfaces comportent de nombreux éléments comme des additifs, des métaux en mélange.
Par conséquent, il existe un intérêt croissant concernant l'intégrité et la fonctionnalité des écosystèmes aux regards de la présence de polluants multiples, de leur intégration à différents niveaux trophiques et enfin vis à vis des difficultés dans la prédiction des effets toxiques combinés. Néanmoins, la plupart des études d'accumulation des polluants dans les organismes ne prennent pas en compte l'influence que peut avoir un métal sur la toxicité et l'accumulation des autres. Or, des interactions peuvent exister. De fait, la compréhension des impacts de la pollution par les métaux nécessitent de caractériser l'éléments en fonction de ses spéciations et selon les différentes conditions possibles dans les milieux naturels (possibilités d'interactions) [Dirilgen N. et al, 2002].

En outre, les interactions toxiques des métaux entre eux ou avec le milieu récepteur et leur biodisponibilité doivent être définies selon l'importance des différentes formes chimiques plutôt que selon celle de l'élément au total [Dirilgen N. et al, 2002]. Des travaux prenant cet aspect en compte sont menés sur des métaux, dont certains sont largement utilisés en traitement de surfaces.

Il est alors possible de mettre en évidence l'effet synergique des métaux [Gomez S. et al, 1999]. Des travaux ont notamment cherché à évaluer les interactions entre le zinc et nickel à partir de bioessais sur des embryons d'amphibiens. Les résultats ont donné lieu à des courbes de profil de toxicité. Les résultats montrent que :

- de faibles concentrations en zinc (0,5mg/L de Zn^{2+}) n'ont pas d'effet clairement visible sur la toxicité du nickel,
- alors que des valeurs plus élevées (2 à 20 mg/L Zn^{2+}) augmentent la toxicité de Ni^{2+} (effet synergique),
- enfin, des concentrations à partir de 30 mg/L de Zn^{2+} diminuent la toxicité du nickel divalent [Herkovits J. et al, 2000].

Une étude de Diligen et al met en évidence l'existence de différents types d'interactions entre le chrome, le cuivre et le zinc, avec des effets potentiels synergiques, antagonistes ou additifs, dépendant directement de l'état d'oxydation du chrome [Dirilgen N. et al, 2002]. Les résultats montrent que l'état d'oxydation du chrome a des conséquences sur l'accumulation du cuivre et du zinc dans les plantes et sur l'interaction entre ces métaux.

b - Comportement du zinc, du nickel et du chrome dans l'environnement

Le zinc se trouve principalement sous forme divalente dans l'environnement. Sa spéciation dans l'eau est très complexe Dans le sol, le zinc peut se trouver sous de nombreuses formes ioniques. Il a par ailleurs des propriétés de bioaccumulation (pénétration d'une substance présente dans un biotope, au sein d'un organisme et accumulation dans ses tissus) et de biomagnification (accroissement de la concentration d'une substance présente dans un biotope au fur et à mesure qu'elle circule vers les maillons supérieurs d'un réseau trophique [Ramade F., 1993]).

Le nickel n'a en fait, jamais été assimilé à un polluant à grande échelle, et ce même si des modifications de l'environnement (diminution du nombre et de la variété d' espèces observé à proximité d'une source de nickel) [Herkovits J. et al, 2000].

La complexation du nickel dans les sols par des éléments organiques influence son accumulation et assimilation dans les plantes et ainsi sa phytotoxicité. L'absorption du nickel « complexé » dépend de la forme chimique de l'agent chélatant. Le degré et la nature du dommage causé à la plante ne dépendent pas du chélatant mais de la concentration de nickel absorbé, d'où une relation entre la forme chimique du nickel dans le sol, son assimilation et sa toxicité dans les plantes [Molas J., 2004].

Plus que la teneur en nickel dans un sol, c'est sa spéciation qui doit être considérée pour évaluer le danger qu'il représente. Par ailleurs, le nickel montre des possibilités de bioconcentration dans les espèces (absorbtion de substances par des êtres vivants et accumulation dans leur organisme à des concentrations supérieures à celles auxquelles elles se rencontrent dans le milieu naturel [Ramade F., 1993]), mais pas de bioamplification[12] le long de la chaîne trophique [Pichard A., 2006].

Le chrome^{III} ou ^{VI} a des capacités de bioconcentration dans les organismes vivants. De façon encore plus importante que pour le zinc et le nickel, la mobilisation de Cr^{VI}, son accumulation, son assimilation ultérieure et la toxicité qui en résulte sont contrôlées par sa spéciation, en plus de sa concentration dans le milieu et dans les organismes vivants [Cervantes C. et al, 2001].

En conséquence, pour évaluer et prévoir les dangers liés au chrome (plutôt déterminés par sa spéciation) dans un système, il faut connaître les réactions responsables de son état d'oxydation dans les sols et les eaux.

Il ne s'agit alors pas seulement de déterminer la concentration en chrome mais aussi son degré d'oxydation, les potentialités de passage d'un degré à l'autre et enfin les possibilités de rétention dans les sols et les sédiments minéraux, par rapport à ses états de valence [Fendorf S.E, 1994]. L'influence du pH sur la biodisponibilité et la spéciation est clairement établie [Sivakumar S. et al, 2004].

Les réactions chimiques regroupées dans le *Tableau I-4 et* pouvant provoquer des changements de spéciation du chrome, dans les eaux et les sols et influençant ainsi sa toxicité sont ainsi déterminantes pour le devenir du chrome dans l'environnement et conditionne sa toxicité et son écotoxicité [Banks M.K. et al, 2005].

Conclusion

La toxicité du zinc, du nickel et particulièrement du chrome (carcinogène et tératogène) est admise. Le devenir de ces polluants non biodégradables et l'évaluation du risque environnemental sont complexes, car dépendants de nombreuses interactions entre métaux lourds, mais aussi avec les organismes vivants et le système extérieur. Plus que la teneur en zinc, nickel ou chrome, c'est leur spéciation qu'il est important de considérer dans les sols. A l'état de traces dans le milieu naturel et indispensables à la vie, les métaux lourds peuvent s'avérer toxiques pour des concentrations plus importantes. Ils sont non biodégradables et montrent des propriétés de bioaccumulation, de bioconcentration voire de biomagnification. Enfin, en présence de plusieurs métaux, un effet synergique peut se produire. Par conséquent, l'élimination des métaux lourds souvent en mélange, dans les rejets est incontournable.

[12] = bioamplification

Tableau I-4 : Réactions pouvant induire des changements de spéciation du chrome

Réactions	Conséquences des réactions	Facteurs d'influence des réactions	Références bibliographiques
1) Oxydoréduction	action sur le transport et la toxicité du chrome	pH, répartition donneur/accepteur d'électron dont l'aération, l'humidité du sol, la présence de fer et de manganèse, l'activité microbiologique, la matrice organique	[Banks M.K. et al, 2005]
* Réduction du chrome^{VI} en chrome^{III}	diminution du danger du chrome	les ions ferreux, les organismes vivants comme les plantes, un grand nombre de composés organiques (acides carboxyliques, aldéhydes, phénols, acides humiques)	[Banks M.K. et al, 2005], [Cervantes C. et al, 2001], [Fendorf S.E, 1994], [Sivakumar S. et al, 2004], [Pettine M. et al, 2005]
* Oxydation du chrome^{III} en chrome^{VI}	augmentation du danger du chrome	Dans le milieu naturel, les oxydes de manganèse semblent être les seuls composés capables de cette oxydation. Le risque de transformation du Cr^{III} en Cr^{VI} a tendance à augmenter avec l'accroissement du pH.	[Fendorf S.E, 1994], [Pettine M. et al, 2005]
2) Rétention du chrome^{III}	diminution du risque sans action sur le danger c'est-à-dire la toxicité		[Banks M.K. et al, 2005], [Fendorf S.E, 1994], [Sivakumar S. et al, 2004],

Un cadre réglementaire et des contraintes environnementales sont ainsi fixés. Ces prescriptions portent sur le niveau de qualité de l'eau épurée, rejetée et sur l'efficacité des installations de traitement, par rapport à la toxicité imputable à la micropollution minérale (cyanures, chromates et métaux) [Boeglin J-C., 1999].

I.3 Aspects réglementaires et contraintes environnementales

Par l'utilisation et la manipulation de produits toxiques, il découle le rejet de substances incluant des métaux lourds dont la toxicité et la complexité de leur impact environnemental ont été mises en évidence. Le traitement de surfaces est encadré par une réglementation stricte et spécifique. Les dispositions réglementaires auxquelles ces activités sont soumises, de façon directe ou indirecte découlent : de la loi sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE), mais aussi de la loi sur l'eau, de celle du 13 juillet 1992 sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux ou encore celle concernant les substances chimiques, codifiées dans le Code de l'Environnement [Ordon, 2000], [Rigaud J., 1998].

I.3.1 Cadre réglementaire

I.3.1.1 Directive IPPC et loi ICPE

La Directive IPPC (Integrated Pollution, Prevention and Control) se pose comme un moyen de freiner l'expansion de la production de déchets. Elle préconise, sur l'ensemble des milieux eau, air, sol, la conduite simultanée de deux actions complémentaires de diminution des polluants émis et de remise en état de ce qui a été « dégradé ». Cette directive fixe le cadre législatif au niveau européen [IPPC, 1996], [SATS, 1999a]. La Directive IPPC 96/61/CE du 24 septembre 1996 est relative à la prévention et à la réduction intégrée de toutes les sources de pollution industrielle.

L'approche intégrée des pollutions est fondée sur un traitement global, de l'ensemble des risques liés aux activités concernées. Ceci permet en outre d'optimiser la lutte contre la pollution générée par l'industrie, et d'en limiter les risques de transfert, d'un milieu à l'autre. [Rigaud J., 1998], [SATS, 1999a].
En conséquence, depuis fin 1999, les états membres doivent soumettre à un régime particulier d'autorisation certaines activités. C'est notamment le cas des installations de traitement de surfaces par voie aqueuse, utilisant des techniques électrolytiques ou chimiques de volume de cuves supérieur à 30 m^3 [13], « car pouvant présenter des dangers ou des inconvénients […], soit pour la santé […], soit pour la protection de la nature et de l'environnement » (article 1^{er} de la loi) [Rigaud J., 1998].

L'autorisation comprend des valeurs limites de rejet déterminées selon les performances pouvant être atteintes, en utilisant les meilleures techniques disponibles (MTD), économiquement acceptables et selon le milieu récepteur. [SATS, 1999a] La notion de MTD sert à déterminer les seuils limites d'émissions pouvant être imposés aux industriels [Rigaud J., 1998].

Elles sont désignées par la Directive (article 2-11) et dans l'annexe de l'arrêté du 30 juin 2006, comme : « le stade de développement le plus efficace et avancé des activités et de leurs modes d'exploitation, démontrant l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base des valeurs limites d'émission visant à éviter et [quand c'est impossible], à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble » [IPPC, 1996].

En outre, un suivi des rejets est imposé à l'exploitant, par la Directive, l'obligeant à une information régulière aux autorités locales, des résultats de la surveillance des rejets et d'incidents pouvant affecter l'environnement [SATS, 1999a]. Cela s'inscrit dans un contexte de durcissement constant de la réglementation.

Chaque état membre est libre de prendre des dispositions particulières ou plus contraignantes que celles de la Directive IPPC [Gambelli F. et al, 2004].
Ainsi, en France, les industries doivent respecter la réglementation des ICPE ainsi qu'une législation spécifique à chaque secteur environnemental (eau, air, déchets).

La Directive IPPC, s'inspire de la législation française sur les ICPE, tout en étant moins contraignante [SATS, 1999a]. La loi ICPE n°76-663 du 19 juillet 1976 et son décret

[13] en France, pour des volumes de cuves supérieures à 1500 litres, les installations sont soumises à autorisation, au-dessous, elles sont sous le régime de la déclaration.

d'application n°77-1133 du 21 septembre 1977 sont insérés dans le Code de l'Environnement (article L511-1 et suivants) [Gambelli F. et al, 2004], [Ordon, 2000].

La nomenclature des installations classées distingue plusieurs régimes et comporte deux volets : le premier est relatif à la fabrication, l'utilisation et le stockage de produits chimiques dangereux sur le site, le second concerne les activités de l'entreprise. Les différents régimes auxquels est soumis le traitement de surfaces sont détaillés par le *Tableau I-5* . Les entreprises peuvent ainsi être soumises à déclaration (D), à autorisation (A) si les activités présentent des nuisances ou des dangers importants, [Rigaud J., 1998]. Il existe aussi un régime d'autorisation assortie de servitudes d'utilité publique (AS) [Gambelli F. et al, 2004].

Les ateliers soumis à autorisation bénéficient d'une réglementation spécifique, plus contraignante que pour un régime de déclaration et fixée par les arrêtés du 26 septembre 1985 et du 30 juin 2006 au titre de la rubrique 2565 [Arrêté, 1985].

Tableau I-5 : Place du traitement de surfaces dans la nomenclature des ICPE

Rubrique	Désignation des activités	Régime
2561	Métaux et alliages (trempé, recuit ou revenu)……	D
2565	Métaux et matières plastiques (traitement des) pour le dégraissage, le décapage, la conversion, le polissage, la métallisation, etc., par voie électrolytique, chimique ou par emploi de produits halogénés : 1. Lorsqu'il y a mise en œuvre de cadmium……. 2. Procédés utilisant des liquides (sans mise en œuvre de cadmium), le volume des cuves de traitement étant : a) supérieur à 1500 litres…….. b) supérieur à 200 litres, mais inférieur ou égal à 1500 litres….. 3. Traitement en phase gazeuse ou autres traitements sans mise en œuvre de cadmium……	 A A D D
2566	Métaux (décapage ou nettoyage des) par traitement thermique……	
2567	Métaux (galvanisation, étamage de) ou revêtement métallique d'un matériau quelconque par immersion ou par pulvérisation de métal fondu……	A

I.3.1.2 Principaux arrêtés

Un nouvel arrêté ministériel du 30 juin 2006, relatif aux installations de traitement de surfaces, est en vigueur depuis le 5 septembre 2006 (parution au JO). Les dispositions de ce texte (à l'exclusion de certains articles) ne s'appliqueront à l'ensemble des installations existantes, qu'à partir du 5 septembre 2008. De ce fait, nous présenterons également l'ancien arrêté, datant du 26 septembre 2006.

a - Les arrêtés ministériels du 26 septembre 1985 et du 2 février 1998

L'arrêté ministériel du 26 septembre 1985 fixe le cadre réglementaire applicable aux ateliers de traitement de surfaces soumis à autorisation, à l'exclusion (pour les activités concernées par la rubrique 2565 de la nomenclature des ICPE) :

- des nouvelles installation ;
- des modifications/extensions d'ateliers existants, dont le dépôt de dossier de demande d'autorisation est postérieur à la date de publication du nouvel arrêté, augmentée de six mois (*Tableau I-5*) [Arrêté, 1985].

Un autre arrêté ministériel du 2 février 1998 concerne les prélèvements, la consommation d'eau et les émissions des ICPE soumises à autorisation. Il s'applique aux activités consignées sous la rubrique 2564, mais ne se rapporte pas exclusivement au traitement de surfaces ; néanmoins, la circulaire du 10 janvier 2000 relative aux ICPE : industrie du traitement de surfaces (rubrique n°2565) préconise d'utiliser cet arrêté comme un document guide pour définir les limites de rejets et leurs modalités de surveillance [Arrêté, 1998], [DRIRE, 2002].

b - L'arrêté ministériel du 30 juin 2006

L'arrêté du 30 juin 2006 doit remplacer dans une échéance de deux ans, à compter du 5 septembre 2006, l'arrêté de 1985 actuellement encore en vigueur. Il est relatif aux installations de traitement de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées (*Tableau I-5*).

Au même titre que pour l'arrêté de 1985, dans le souci d'une approche intégrée des pollutions, les dispositions techniques et administratives portent sur :

- la prévention de la pollution des eaux,
- la prévention de la pollution atmosphérique,
- la limitation des risques d'accidents,
- l'élimination des déchets,
- la réduction des nuisances sonores [Arrêté, 2006].

L'arrêté préfectoral d'autorisation peut par ailleurs être plus contraignant, selon les caractéristiques du rejet et la sensibilité du milieu récepteur [Rigaud J., 1998].
Comme il a été dit au §a, cet arrêté concerne au jour d'aujourd'hui, uniquement les nouvelles installations ou les extensions ou modifications d'installations existantes. Il fixe les prescriptions techniques minimales applicables à ces établissements, dans une optique de prévention et de limitation des pollutions, à des valeurs les plus faibles possibles. Par rapport à l'arrêté de 1985, le nouveau texte introduit l'obligation pour les ateliers, dès leur construction, puis au cours de leur activité, de s'appuyer sur les performances des MTD économiquement acceptables. Le nouvel arrêté insiste alors sur la prévention des déversements accidentels et l'autosurveillance des rejets. Il en résulte pour les industriels de mettre en place des systèmes de rétention, des bassins de confinement pour prévenir la pollution des sols et des eaux [Arrêté, 2006].

L'autosurveillance est la surveillance des rejets par l'industriel. Elle repose sur un suivi quotidien par des méthodes de terrain, complétées par un contrôle inopiné par des laboratoires agréés, selon des méthodes normalisées, [Thomas L., 2004].

Les évolutions par rapport à l'arrêté de 1985 portent aussi sur le rejet des effluents. Trois paramètres de limites d'émission dans l'eau sont à évaluer pour chaque installation : le flux de polluants, les concentrations de ces polluants et les débits des effluents rejetés. La liste de l'arrêté de 1985 s'enrichit de nouveaux polluants comme l'argent ou le mercure. De plus, l'arrêté du 30 juin 2006 par rapport à celui de 1985, impose aux rejets de respecter des conditions plus contraignantes, pour leur rejet dans un réseau collectif (*Tableau I-6*) [Arrêté, 2006].
L'arrêté du 30 juin 2006, par ses nouvelles prescriptions permet de prendre en compte le document de référence « BREF » (Best REFerences) concernant les MTD applicables aux ateliers de traitement de surfaces [Commission Européenne, 2006]. Par ailleurs, les trois arrêtés précités imposent des seuils de rejets.

c - Les seuils de rejet

Pour les eaux industrielles, le nombre de paramètres de pollution à contrôler est plus important que pour les eaux urbaines. De plus, les seuils de rejet sont spécifiques à l'activité concernée. Les valeurs limites de rejet de différents paramètres et les exigences en termes de pH, de température et de débit sont consignées dans le *Tableau I-6* [Arrêté, 1985], [Arrêté, 1998], [Arrêté, 2006].

Tableau I-6 :Valeurs limites des teneurs en polluants dans les effluents [Arrêté, 1985], [Arrêté, 1998], [Arrêté, 2006]

Paramètres	Valeurs limites d'émission (mg/l) selon l'arrêté du 30 juin 2006 [a]	Conditions sur le flux Si le flux est supérieur à (g/j)	Valeurs limites d'émission (mg/l)	
			Selon l'arrêté du 26/09/1985	selon l'arrêté du 2/02/1998
Ag	0,5	1	/	/
Al	5	10	5	0,5[c]
As	0,1	0,2	/	/
Cd	0,2[b]	/	0,2[b]	
Cr^{VI} Cr^{III} Chrome et composés	0,1 2	/ 4	0,1 3	0,1[c] 0,5[c]
Cu	2	4	2	0,5[c]
Fe	5	10	5	/
Hg	0,05	/	/	/
Ni	2	4	5	0,5[c]
Pb	0,5	/	1	0,5[c]
Sn	2	4	2	2[c]
Zn	3	3	5	2[c]
Somme des métaux	/	/	15	/
MES	30	60	30	100 mg/L ou 35 mg/L**
CN^-	0,1	/	0,1	0,1[c]
F^-	15	30	15	15[c]
NO_2^-	20 (/)	40	1	/
N total	50 (150)	50 000	/	30 mg/L[c]
P	10 (50)	20 (100)	10,0	/
DCO	300	/	150,0	/
DBO 5	/	/	/	100 mg/L ou 30 mg/L**
Composés organiques halogénés (AOX)	5	10	/	1
Hydrocarbures totaux	5	10	5	10
PH	6,5-9	/	/	5,5-8,5
Température	<30°C	/	<30°C	<30°C
Débit	8 L/m²/fonction de rinçage	/	8 L/m²/fonction de rinçage	/

/ non renseigné valeurs différentes selon l'arrêté de 1985 ou 1998

[a] Les valeurs sont données pour un rejet direct ; les concentrations pour un rejet raccordé sont entre () si différentes.

[b] Les rejets en cadmium sont non seulement limités par un seuil en terme de concentration, mais aussi par un seuil en terme de flux spécifique, ils doivent être d'un niveau inférieur à 0,3 g de cadmium rejeté par kg de cadmium utilisé.

[c] Ces limites de concentration s'appliquent si le flux journalier de l'élément considéré dépasse un seuil (par exemple, 1g/j pour les cyanures, 5g/j pour le Pb, Cu, Cr et le Ni).

[d] La limite de concentration des rejets varie en fonction du flux journalier maximal autorisé par l'arrêté préfectoral

Le *Tableau I-6* met en évidence une restriction des valeurs limites de rejet entre les arrêtés de 1985 et 1998 pour certains métaux à l'exception du fer (pas de valeur pour 98), de l'étain, et du chrome^{VI} (mêmes valeurs). Ceci témoigne d'une réglementation de plus en plus contraignante pour les métaux lourds. L'étape de précipitation permet actuellement d'atteindre les seuils de rejets imposés par l'arrêté de 1985, mais les limites fixées par le nouvel arrêté pour le zinc et le nickel sont plus faibles et peut justifier d'améliorer la précipitation.

Le nouvel arrêté du 30 juin 2006 illustre l'évolution constante d'une réglementation de plus en plus contraignante.

I.3.1.3 Réglementation applicable aux Boues d'Hydroxydes Métalliques

La réglementation relative au traitement et devenir des Boues d'Hydroxydes Métalliques (BHM) issues des activités de traitement de surfaces s'inscrit aussi dans une évolution constante. Le *Tableau I-7* récapitule les principaux textes applicables.

Tableau I-7 : Principaux textes applicables aux BHM

intituté	thème	autres textes en rapport
désignation/nomenclature		
code de l'environnement livre V, titre IV : prévention des pollutions, des risques et des nuisances	- réduction du transport en volume et en distance - valorisation des déchets - définition de déchet ultime	
directive CEE 91/689 du 12 décembre 1991	déchets dangereux	
décision de la Commission européenne 2000/532/CE du 3 mai 2000 **et directive 2000/232**	nomenclature des déchets (liste non exhaustive)	modifiée par les décisions 2001/118/CE du 16 janvier 2001, 2001/119/CE du 22 janvier 2001 et 2001/573/CE du 23 juillet 2001. remplaçant la décision 94/3/CE établissant une liste de déchets en application de l'article 1er point a),de la directive 75/442/CEE du Conseil relative aux déchets et la décision 94/904/CE du Conseil établissant une liste de déchets dangereux en application de l'article 1er ,paragraphe 4,de la directive 91/689/CEE du Conseil relative aux déchets dangereux
décret 2002-540 du 18 avril 2002	nomenclature des déchets	transposition en droit français du catalogue européen de la directive 2000-232
circulaire du 3 octobre 2002	mise en œuvre du décret 2002-540	
stockage		
circulaire Voynet du 28 avril 1998	les déchets ultilmes sont les seuls admis en centre de stockage au 1 er juillet 2002	
directive 1999/31/CE du Conseil du 26 avril 1999 (directive "décharge")	mise en décharge des déchets	
décision du conseil du 19 décembre 2002	critères et procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE	
arrêté du 30 décembre 2002	stockage des déchets dangereux Il élargit le périmètre aux stockages temporaires de déchets dangereux dans certaines conditions de durée, et modifie les seuils d'acceptation en stockage ainsi que les tests de lixiviation s'y rapportant	transpose la Directive Décharge (Dir 1999/31/CE) et abroge les arrêtés modifiés du 18 déc. 1992.
circulaire d'application du 10 juin 2003, de l'arrêté du 30 décembre 2002	stockage de déchets dangereux (catégories de déchets admis)	

Les éléments principaux issus du *Tableau I-7* sont repris ci-après.

Les BHM sont des déchets industriels spéciaux au sens du code de l'environnement car « ils contiennent des éléments polluants », que sont les métaux lourds. Ces boues

issues des activités de traitement de surfaces sont concernées par la section 11 de la nomenclature des déchets. La *Figure I-4* en présente un extrait.

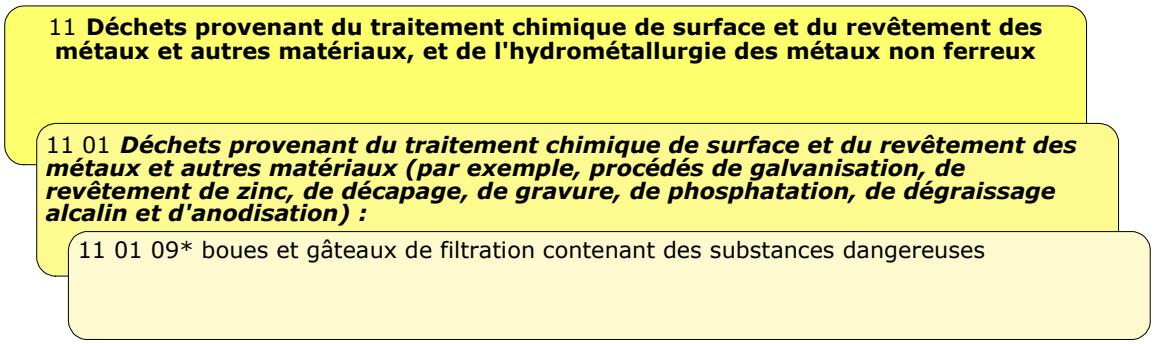


Figure I-4 : Place des boues de traitement de surfaces dans la nomenclature des déchets, en vigueur

Comme le montre la *Figure I-4* et d'après le décret du 18 avril 2002, les boues de traitement de surfaces sont répertoriées sous le code 11 01 09*. L'astérisque souligne le caractère dangereux, au sens de la directive 91/689/CEE relative aux déchets dangereux et selon les propriétés de danger énumérées dans l'annexe I du décret d'avril 2002, en terme de toxicité des boues [CCI, 2006].

Dans le «volet élimination», la réglementation du 18 avril 2002 prévoit pour les boues physico-chimiques contenant des matières dangereuses :

- leur stockage en Centre de Stokage des Déchets Ultimes Stabilisés (CSDUS)[14], après leur stabilisation, ou
- leur incinération en unité spécifique aux déchets dangereux.

Le code de l'environnement définit comme ultime « un déchet, résultant du traitement ou non d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant et dangereux ». Les boues une fois traitées et stabilisées sont ainsi assimilées à des déchets ultimes.

Par ailleurs, la décision du 19 décembre 2002 donne les critères d'admission des déchets dangereux en centre de stockage. Les déchets admissibles sont fixés par l'arrêté du 30 décembre 2002. Ainsi, les déchets ayant une siccité inférieure à 30 % doivent faire l'objet d'une stabilisation préalable à leur stockage.

Conclusion

Le traitement de surfaces n'échappe pas à la tendance actuelle de la réglementation à se durcir en matière d'environnement. Deux aspects se dégagent du cadre réglementaire : une approche intégrée de la pollution et le recours aux meilleurs techniques disponibles à un coût acceptable. En outre, la toxicité des effluents issus du traitement de surfaces et les contraintes réglementaires associées débouchent sur une épuration incontournable de ces rejets industriels, dans une optique de respect de la réglementation et de l'environnement. La réglementation apparaît comme le principal moteur entraînant des dépenses en faveur de l'environnement par les industriels.

I.3.2 Dépenses en faveur de l'environnement

Selon une enquête du Sessi, les industries de plus de vingt salariés ont investi en 2003, 840 millions d'€ pour la protection de l'environnement (hors énergie) [MINEFI, 2005]. La protection des eaux représente plus du tiers (37%) (Sessi, enquête Antipol 2003) des investissements antipollution soit 393 millions d'€. Ce chiffre s'inscrit dans une tendance de hausse engagée depuis 1998. Avant cette date, la propension était à la diminution. Ce changement coïncide avec l'adoption de l'arrêté du 2 février 1998. La hausse des dépenses pour la protection des eaux s'accélère de nouveau en 2000, suite à l'adoption de la Directive Cadre sur l'eau du 23 octobre 2000 [MINEFI, 2005].

Les deux aspects que nous venons de développer aux §I.2. et I.3 :

- la nécessité de dépolluer les effluents avant rejet, du fait de leur toxicité,
- et les exigences d'une réglementation de plus en plus sévère,

imposent aux industriels du traitement de surfaces de prendre en compte l'environnement dans leurs activités principales de production. Cela peut se traduire par des dépenses en faveur de l'environnement.

Pour l'ensemble des activités industrielles, les investissements spécifiques (dits de bout de chaîne "), restent prépondérants en 2000 : avec 567 millions d'euros, ils représentent quasiment deux tiers des financements pour l'environnement. Ce constat peut signifier qu'avant même d'envisager de nouvelles technologies pour produire plus propre, des efforts sont déjà faits en terme d'amélioration de la dépollution.

La répartition des investissements par secteur, entre 1992 et 2003 est illustrée sur la *Figure I-5*. Avec 393 millions d'€ en 2003 (232 en 1999), l'eau est le premier domaine d'intervention [MINEFI, 2005].

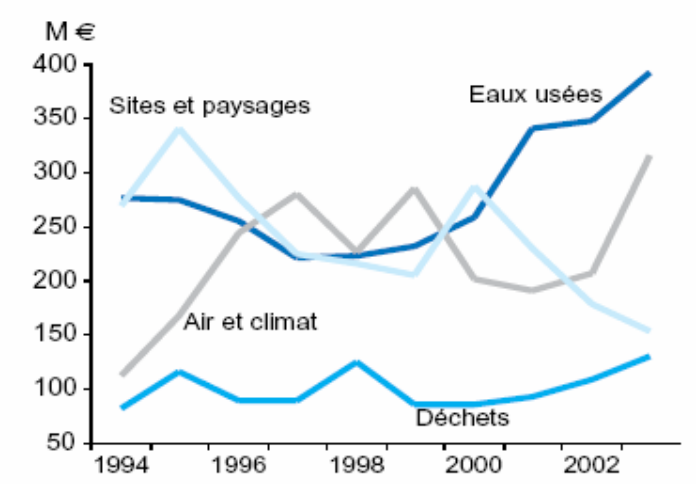


Figure I-5 : Evolution des investissements dans les différents domaines entre 1992 et 2000 [MINEFI, 2005]

Pour les activités de traitement de surfaces, une analyse des dépenses courantes pour protéger l'environnement montrent qu'en investissement[15], elles représentaient 25% du coût de l'outil productif (chaînes, automates, cuves…) et 20% de l'investissement

[15] hors terrain et bâtiment

total, environnement inclus, en 1999. Quant à l'exploitation, la part de l'environnement est de 10 à 15% du chiffre d'affaires [SATS, 1999a].

En 2002, 11,8 millions d'€ ont été utilisés par les activités de traitement de surfaces pour protéger l'environnement :

- 2/3 des objectifs portent sur une diminution des pollutions liées au processus de fabrication,
- 1/3 des objectifs concerne la prévention.

Dans le traitement de surfaces, les consommations d'eau sont très importantes (1,7% du chiffre d'affaires au lieu de 0,3% pour l'ensemble de l'industrie en 2004) [Boniou A. et al, 2005].
Notre étude s'inscrit dans une optique plus globale de mise en place des meilleures techiques disponibles. Pour se faire, les actions peuvent viser à :

- appliquer les bonnes pratiques,
- mettre en place des technologies « propres » ou moins polluantes,
- réduire les flux polluants, (comme c'est le cas de nos travaux).

I.4 Epuration des eaux industrielles

I.4.1 Préambule

Les installations de dépollution font partie intégrante des entreprises de traitement de surfaces. En outre, la station d'épuration constitue la filière d'épuration, conditionnée par les contraintes du milieu récepteur et aboutissant à une dépollution réussie. Les risques d'impacts des pollutions couplés aux contraintes réglementaires rendent en effet nécessaire, le développement d'une filière d'épuration et de destination des rejets, adaptée, selon les critères suivants :

- pour un rejet en milieu naturel :
  - ✓ la nature et le flux des polluants,
  - ✓ le débit du rejet,
  - ✓ l'état actuel du milieu et les objectifs éventuels d'amélioration de sa qualité (L'objectif minimal est son maintien en l'état suite aux rejets.)

- pour un raccordement sur une station d'épuration communale :
  - ✓ la nature et le flux des polluants,
  - ✓ le débit du rejet,
  - ✓ la capacité d'épuration de l'infrastructure collective.

Le traitement va permettre une forte diminution de la toxicité de l'effluent. Mais même si les valeurs limites fixées par la réglementation sont respectées, le rejet contient néanmoins une teneur résiduelle en métaux et polluants non éliminés par l'épuration appliquée (DCO et sels). Ainsi même après épuration, la réglementation interdit les rejets par infiltration [Rigaud J., 1998].

De plus, à cause de la présence de sels métalliques, l'effluent traité est préférentiellement rejeté dans le milieu récepteur, même s'il existe un raccordement avec une station d'épuration urbaine. En effet, la présence de métaux est

incompatible avec un traitement biologique tel qu'il existe dans ces ouvrages communaux. Ces métaux vont avoir un effet toxique sur les bactéries avec l'accumulation des boues résiduaires qui ne peuvent plus être épandues et sont incinérées, entrainant un surcoût pour les collectivités locales [Rigaud J., 1998].

Alors que couramment, l'arrêté ministériel du 26 septembre 1985 impose les contraintes pour un milieu « non sensible », des dispositions plus sévères dans le code des arrêtés préfectoraux peuvent être prises pour un environnement plus vulnérable (raccordement sur une station collective), avec des répercutions sur la filière de dépollution [Rigaud J., 1998].

Par ailleurs deux spécificités du traitement de surfaces, mises en évidence postérieurement, doivent être considérées avant d'aborder plus amplement la problématique d'épuration des eaux [Rigaud J., 1998] :

- les consommations d'eau peuvent être très importantes, du fait des fonctions de rinçage entre les étapes de production. Le coût de l'ouvrage de dépollution dépend des mesures prises en amont pour diminuer les volumes d'eau utilisés, attendu que son dimensionnement est basé sur des temps de séjour minimaux dans des cuves de traitement. De plus, le rendement de la station est amélioré par diminution de la dilution ;

- les métaux lourds présents dans les effluents ont une toxicité immédiate mais aussi différée dans le temps par l'accumulation dans le milieu récepteur. Il en résulte de limiter les rejets en concentrations mais aussi en flux.

I.4.2 Dans une optique avant tout, de dépollution à la source…

En matière de protection de l'environnement, deux types d'actions complémentaires sont à envisager, selon qu'elles se placent en amont de la pollution, actions préventives ou en aval, actions curatives de traitement des rejets [Boeglin J-C, 2001].

La Directive IPPC 96/61/CE et depuis peu l'arrêté du 30 juin 2006 imposent aux industriels la prévention de la pollution de l'environnement par l'utilisation des meilleures techniques disponibles (MTD) (§I.3.1).

Il convient également de rappeler qu'en traitement de surfaces, comme dans toute activité industrielle, produire c'est gérer un bilan matières (et du travail). La lutte contre la pollution revêt alors de l'analyse de ce bilan, en termes de sous-produits et de polluants pouvant se retrouver dans l'eau. Dans cette optique de « non-pollution », l'investissement doit donc porter sur la prévention, préalablement aux actions de dépollution [Boeglin J-C, 2001].

En outre, la conception d'un système d'épuration le plus efficace possible, c'est-à-dire constitué d'une filière de traitement soigneusement adaptée et avec un dimensionnement adéquate des ouvrages de la station d'épuration, impose de connaître certaines données en amont et en aval de l'étape d'épuration [Boeglin J-C., 1999].

En d'autres termes, la dépollution en traitement de surfaces doit être pensée avant même la station d'épuration. En effet, pour envisager une épuration rationnelle des rejets, il est incontournable de gérer et de maîtriser la pollution. Cela nécessite alors

qu'elle soit caractérisée à la source des activités polluantes et au niveau des méthodes de production [Boeglin J-C., 1999].

Une connaissance exacte de la pollution produite, sur le plan quantitatif et qualitatif, est indispensable à trois titres :

- pour connaître les impacts sur le milieu récepteur ;
- pour pouvoir maîtriser et optimiser la gestion de la pollution émise au sein de l'industrie ;
- et surtout pour concevoir, dimensionner et exploiter au mieux les installations dédiées à la dépollution des effluents [Boeglin J-C., 1999].

Il s'agit en outre de mesurer les débits des eaux industrielles et les paramètres de la pollution, comme le demande l'arrêté du 30 juin 2006 [Boeglin J-C., 1999].

En outre les procédés d'épuration doivent être mis en place, suite à une triple action visant à :

- **diminuer le volume des rejets** en évitant le gaspillage de l'eau, en gérant son utilisation au plus juste et en définissant de fait, des mesures pour mieux utiliser cette ressource [Boeglin J-C., 1999].
  Cela suppose notamment de favoriser le recyclage et la réutilisation de l'eau, de mettre en place des techniques de réductions des débits (compteurs et vannes de réglage) ou encore d'optimiser les rinçages (rinçages cascade). Des innovations au niveau des procédés permettront alors, une meilleure gestion de l'eau [Boeglin J-C., 1999], [Laforest V., 1999], [Rigaud J., 1998] ;

- **collecter et réduire à la source le flux de pollution à traiter** en intervenant sur les chaînes [Laforest V., 1999], [Rigaud J., 1998], par une double action de récupération de certaines substances très polluantes, et le développement de « technologies propres ». Ces procédés pourront diminuer la pollution émise d'une part, suite à une modification ou des aménagements des procédés existants, ou d'autre part après leur total changement, sous réserve d'un bilan économique favorable [Boeglin J-C., 1999] ;

- **une collecte et une évacuation censées des rejets**. Cela passe par une restructuration et une séparation des réseaux d'assainissement de l'industrie, garante d'une épuration postérieure efficace. L'objectif est en effet, une récupération à la source des effluents de même nature (et concentrés en polluants) soit pour un traitement spécifique permettant leur éventuelle récupération, soit pour être rassemblés dans une cuve de stockage, avant d'être réinjectés ponctuellement dans le circuit de traitement. Ceci permet de plus, d'éviter de diluer les rejets avec des eaux non polluées. Les cuves de stockage peuvent ainsi recueillir des bains de décapage et galvanoplastie et plus généralement des rejets toxiques concentrés des industries de traitement de surfaces [Boeglin J-C., 1999], [Boeglin J-C., 1999].

Toutes ces actions en amont de la station d'épuration permettront de minimiser ou d'optimiser la conception, le dimensionnement, les coûts d'investissement et d'exploitation (réduction des coûts de réactifs et des boues produites).

La prévention des pollutions accidentelles est un autre aspect important. Il s'agit de mettre en place des rétentions sur les chaînes, les cuves de stockage des réactifs, les cuves de reprise des bains usés et les stockages de produits neufs. [Rigaud J., 1998]

Dans un souci efficace de lutte contre la pollution, il est indispensable d'intégrer les contraintes environnementales au sein même de l'outil de production afin de produire mieux, en polluant moins [Boeglin J-C, 2001].

Bien que la prise en compte de l'environnement passe avant tout par une action préventive (bilan réel des pollutions produites et démarche de réduction à la source), les actions curatives de traitement des rejets en station d'épuration, ultérieures à une prise en compte des données amont et aval, restent naturellement incontournables et garantes d'une dépollution performante.

I.4.3 Efficacité et coût de fonctionnement de la station d'épuration

Selon l'objectif recherché, à savoir une élimination des « polluants » et en particulier des métaux lourds ou bien encore une récupération des acides et des sels de métaux, deux grands types de traitement de principe différent, peuvent être distingués :

- en circuit ouvert l'effluent, une fois traité en station, est rejeté dans le milieu naturel ou le réseau urbain,
- le recyclage : les effluents d'une fonction subissent une épuration poussée pour permettre leur réutilisation dans le circuit du procédé [Czysz W., 1990].

En 1996 et selon l'Agence de l'eau, le rendement moyen d'élimination des substances indésirables dans les ateliers est de l'ordre de 80% de la pollution toxique émise.
Ce pourcentage masque des disparités importantes, distinguant :

- quelques entreprises dont le nombre diminue, ne traitent pas leurs effluents ;
- de nombreux ateliers sont équipés de stations qu'il est nécessaire de compléter et/ou d'en renouveler les composantes ;
- d'autres entreprises effectuent une épuration fiable, adaptée et complète *in situ*, à l'aide d'installations permettant le respect de la réglementation, ou dans des centres de traitement spécialisés. [Rigaud J., 1998] De surcroît, ce rendement moyen d'élimination des substances indésirables est établit par atelier et ne reflète pas forcément l'efficacité de la station physico-chimique ou de détoxication. Les installations de traitement les plus récentes permettent d'atteindre plus de 95% de rendement.

En traitement de surfaces, l'efficacité croit pour des rejets concentrés, peu mélangés et proches de leur origine. Un bon fonctionnement s'obtient à partir d'un étalement des rejets de polluants, quantitativement et qualitativement, d'un suivi et d'un contrôle rigoureux, de l'entretien des installations et d'une bonne gestion des boues.

Des données issues des Agences de l'Eau portent sur la répartition des coûts de fonctionnement des stations physicochimiques, en 1991 et 1996. Les frais d'amortissement et de remboursement d'intérêts ne sont pas pris en compte. La *Figure I-6* montre que pour les deux années, la part des différents postes est la même, excepté pour les réactifs et l'élimination des boues, avec respectivement une diminution et une élévation des coûts.

Selon les deux graphiques, les coûts de réactifs dans le cadre d'un traitement physicochimique, comme les coûts d'élimination sont les plus importants : à eux deux, ils représentent plus de 40% du coût total [Rigaud J., 1998]. Une meilleure maîtrise de la précipitation et donc de l'utilisation de réactifs permettrait d'optimiser le traitement mais aussi la quantité de boues à éliminer.

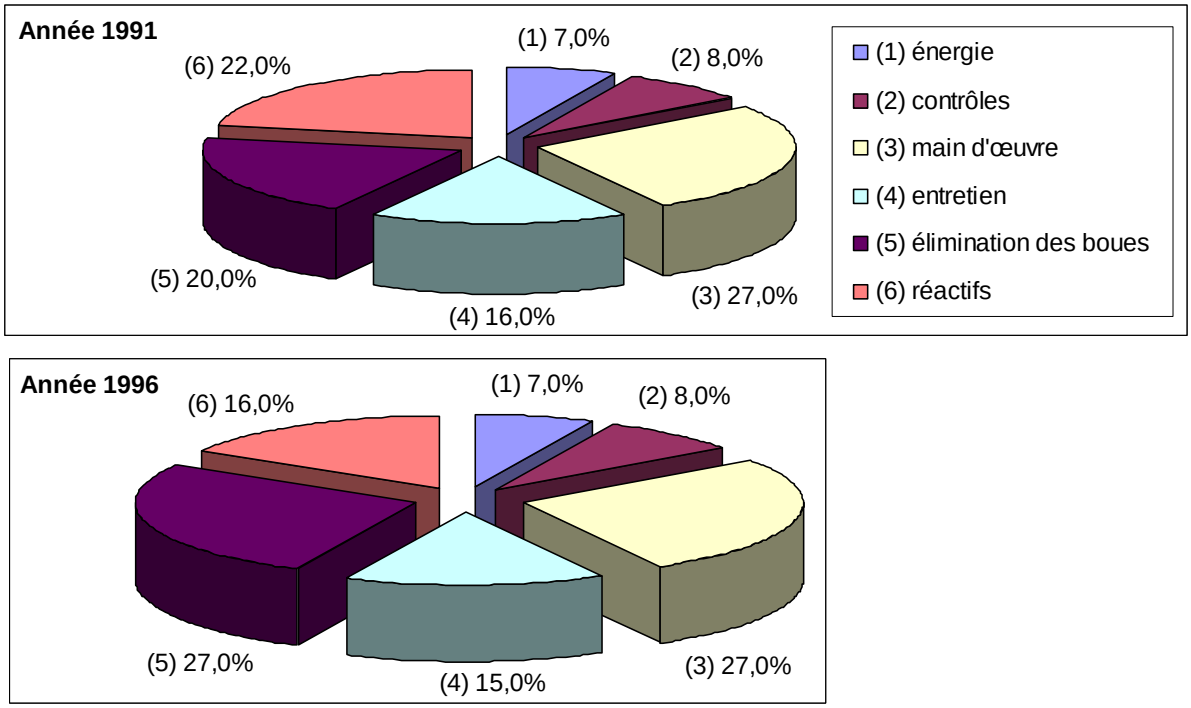


Figure I-6 : Répartition des coûts de fonctionnement des stations physicochimiques en 1991 et 1996 [Rigaud J., 1998]

Notre étude porte sur ces deux sources de dépenses ; les résultats de nos travaux pourraient aboutir à une économie de réactifs et à la proposition d'une solution complémentaire à l'élimination des boues d'hydroxydes telle qu'elle existe actuellement.

I.4.4 Traitement physico-chimique de la pollution soluble

Le traitement des eaux résiduaires industrielles a une double finalité de protection du milieu naturel, avec une eau suffisamment dépolluée pour respecter les seuils réglementaires et les « capacités d'accueil » du milieu récepteur. Pour une bonne gestion de l'eau, il peut aussi éventuellement être question de réutiliser l'eau traitée dans l'installation, pour le refroidissement ou des lavages [Boeglin J-C., 1999].

I.4.4.1 Introduction

Le choix d'une méthode d'épuration va se faire selon l'origine, la nature de la pollution et sa forme, soit pour le traitement de surfaces, une pollution soluble essentiellement minérale à caractère toxique [Boeglin J-C., 1999].

Les possibilités de traitement pour les composés solubles sont alors :

- **une neutralisation seule** pour les acides ou bases organiques ou minéraux dont les sels ne sont pas toxiques (H_2SO_4, HCl, NaOH) et/ou complétée d'une **réaction d'oxydoréduction** pour les cyanures, les sulfures et les chromates ;
- **une séparation par précipitation** pour les métaux précipitables dans une zone déterminée de pH, pour les sulfures, fluorures, phosphates par ajout de calcium ;
- **une séparation par dégazage ou extraction gaz/liquide (stripping)** pour les produits soufrés ou l'ammoniac ;
- **une concentration par échange d'ions ou osmose inverse** pour les sels d'acide et de base forts notamment ;
- **une séparation physique par adsorption** pour les matières organiques, les détergents et les composés macromoléculaires [Boeglin J-C., 1999].

Une filière de traitement est alors mise en place, en fonction des caractéristiques physico-chimiques et du degré d'épuration souhaité, ou plutôt imposé par le milieu récepteur et la réglementation [Boeglin J-C., 1999]. Il s'agit d'un traitement d'oxydoréduction et de précipitation chimique ou des méthodes de séparation et concentration utilisant l'échange d'ions ou encore des techniques membranaires comme l'osmose inverse [Boeglin J-C., 1999].

Les techniques d'épuration associées aux procédés propres de production ont beaucoup évolué avec le développement de nouvelles techniques telles l'évaporation sous-vide ou l'électrocoagulation. Ces méthodes sont connues depuis longtemps mais leur application en traitement de surfaces est plus récente [Rigaud J., 1998].

Compte tenu des seuils de Cr^{VI} à respecter dans les eaux potables, son élimination des effluents industriels revêt un enjeu important. Pour l'élimination du Cr^{VI} des eaux usées, trois stratégies peuvent alors être mises en oeuvre :

- la réduction du Cr^{VI} en Cr^{III}, suivie d'une précipitation sous forme d'hydroxyde,
- la sorption sur des matériaux comme le charbon actif. (L'échange anionique et la biosorption peuvent aussi être inclus.) C'est une méthode prisée. Le Cr^{VI} se fixe sur la surface adsorbante du solide, la quantité de polluant éliminé dépendant de la capacité du sorbant [Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D., 2003] ;
- et récemment, la filtration sur membrane (osmose inverse, électrodialyse).

Malgré le développement de nouveaux procédés, la technique utilisée dans la majorité des ateliers et qui fait toujours référence reste le traitement par voie physico-chimique [Boeglin J-C., 1999].

I.4.4.2 Procédés courants de traitement

En marge de procédés de valorisation (recyclage, régénération, récupération) et comme c'est le cas au sein de l'entreprise SFTS, l'épuration physico-chimique se fait à partir de procédés courants que sont : l'oxydation (des cyanures), la réduction (des chromates), la mise à pH des effluents puis la précipitation et enfin la décantation. Des automates de régulation du pH et du potentiel redox sont utilisés, notamment lors de la précipitation [Boeglin J-C., 1999], [Bourgois J. et al, 2000]. L'ensemble du dispositif fait l'objet de la *Figure I-7* [Laforest V., 1999].

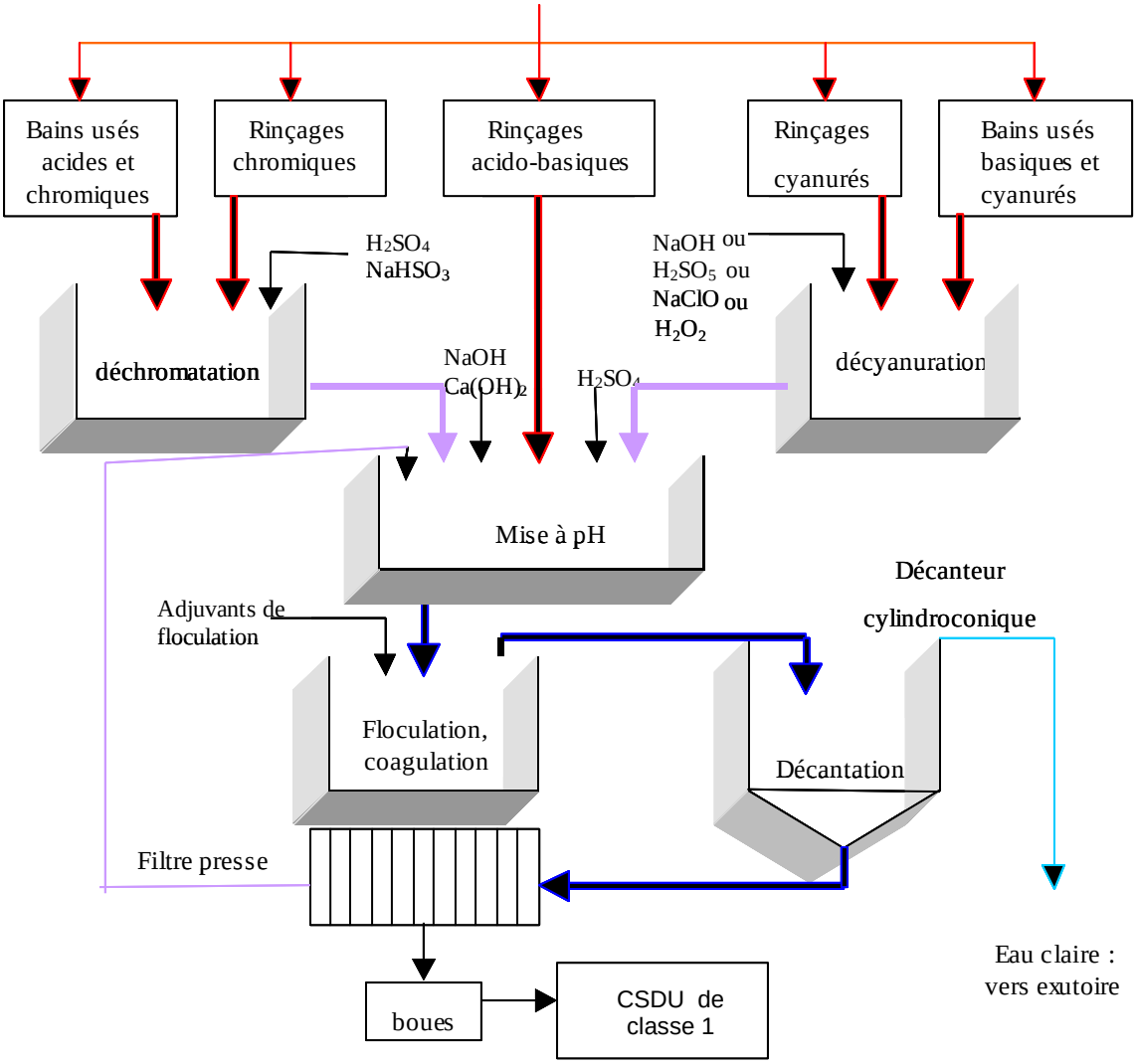


Figure I-7 : Principe d'une station de traitement physico-chimique des effluents [Laforest V., 1999]

En l'absence de chrome^{VI} et de cyanures, les eaux usées basiques et acides sont rassemblées et le pH est ajusté ; il y a précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes insolubles (§I.5). Mais concrètement, les eaux à traiter contiennent souvent des chromates (eau acide) et des cyanures (eau basique). Comme le montre la *Figure I-7,* ces effluents sont collectés séparément pour subir un traitement préalable de déchromatation et de décyanuration respectivement. Une fois, le pH ajusté et les métaux précipités, la floculation/coagulation va faciliter la séparation des insolubles solides, de la phase liquide. Enfin, le passage dans un décanteur permet de récupérer les boues envoyées en CSDU de classe 1.

a - Le traitement par oxydoréduction

Le traitement par oxydoréduction vise à modifier l'état de certains métaux comme le chrome^{VI}, et les éléments soufrés et cyanurés.

- ***L'oxydation des cyanures*** [Bourgois J. et al, 2000], [Hartinger L., 1994]

Différentes techniques existent pour l'oxydation des cyanures. Le *Tableau I-8* présente les domaines d'utilisation et les réactifs employés.

Tableau I-8 : Domaines d'utilisation des réactifs d'oxydation en traitement de surfaces

Réactifs		Applications
Oxydants liquides	Composés chlorés (chlore gazeux, hypochlorite de sodium), peroxyde d'hydrogène	eaux cyanurées du traitement superficiel des métaux (ateliers de galvanoplastie)
Oxydants gazeux	utilisation de l'air ou de l'oxygène avec éventuellement un catalyseur métallique	eaux résiduaires de décapage chargées en ions ferreux, riches en composés soufrés
	utilisation de l'ozone combiné avec des rayons ultra-violet	rejets avec de faibles concentrations de micropolluants minéraux (cyanures)

Deux étapes successives sont nécessaires pour l'oxydation des cyanures alcalins (cyanures de potassium, de sodium et d'ammonium) et des cyanures métalliques (cyanures de zinc, de plomb, de cadmium) en milieu alcalin : la transformation des cyanures en cyanates très peu toxiques est suivie de la décomposition de ces cyanates sous forme d'azote et de bicarbonate [Boeglin J-C., 2002].

Les réactions mises en jeu lors de l'oxydation par les composés chlorés sont les suivantes :

(1) $CN^- + ClO^- + H_2O \rightarrow CNCl + 2OH^-$

hypochlorite de sodium — chlorure de cyanogène

(2) $CNCl + 2OH^- \rightarrow Cl^- + CNO^- + H_2O$

en milieu basique : pH>11,5

(3) $2CNO^- + 3ClO^- + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + N_2\uparrow$

pH<8,5 pour favoriser la vitesse de réaction [Hartinger L., 1994]

Il y a formation de chlorure de cyanogène, volatil et aussi toxique que l'ion cyanure. Il est ensuite hydrolysé en cyanate selon la réaction (2) dont la cinétique est fortement influencée par le pH :

- pH = 12,5 : l'hydrolyse dure 15 min.
- pH = 10,5 : l'hydrolyse dure 35 min.
- pH = 9,5 : l'hydrolyse prend plusieurs heures.
- pH < 9,5 : la réaction est incomplète [Boeglin J-C., 2002], [Hartinger L., 1994].

L'oxydation peut dépasser le « stade cyanates », avec un excès de réactifs. La réaction n'est pas justifiée, la faible toxicité des cyanates permettant le rejet des effluents.

L'oxydation à l'aide de composés chlorés présente deux dangers :

- un pH du milieu réactionnel mal régulé entraîne la formation de chlorure de cyanogène, CNCl,
- un surplus de réactifs se retrouvant dans les eaux traitées est responsable de la présence de chlore actif nocif pour les organismes vivants des rivières.

Une détoxication fiable nécessite en outre une chaîne de mesures redox et pH, avec une commande d'introduction des réactifs adaptée.

- **La réduction du chrome^{VI} en chrome^{III}** [Bourgois J. et al, 2000], [Hartinger L., 1994].

Le Cr^{VI} ne peut pas être transformé en hydroxyde métallique, contrairement au Cr^{VI}, c'est pourquoi il est réduit en Cr^{III} , par une réaction de déchromatation. Le chrome trivalent est par ailleurs éliminé sous forme hydroxyde lors d'une précipitation en milieu alcalin (pH = 8,5) suivi d'une décantation [Boeglin J-C., 2002].

Deux solutions existent selon le réactif utilisé :

- l'anhydride sulfureux et ses dérivés (sulfite de sodium Na_2SO_3 et le bisulfite de sodium $NaHSO_3$),
- le sulfate ferreux heptahydrate ou le fer métallique.

Les réactions correspondantes sont alors :

- avec le bisulfite de sodium :

(5) $H_2Cr_2O_7 + 3NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3NaHSO_4 + 4H_20$

- avec le sulfate ferreux heptahydrate :

(6) $H_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_20$

La réaction (5) est quasiment instantanée à pH<2,5 mais la cinétique de réaction diminue lors de l'augmentation du pH avec une valeur seuil à pH=3,5. Le sulfate ferreux est un produit de récupération de maigre valeur marchande. La réaction a l'avantage d'être moins contraignante et de pouvoir être réalisée à pH<6, avec régulation. Néanmoins, le bisulfite de sodium est le plus souvent préféré au sulfate ferreux en milieu industriel, malgré son coût plus élevé car, comme le montre le *Tableau I-9* , il permet une production de boues 3 à 4 fois moins importante, selon le réactif utilisé lors de la précipitation (la chaux offrant le meilleur résultat). Les quantités stoechiométriques sont de plus, inférieures pour le bisulfite de sodium, en regard du sulfate ferreux [Boeglin J-C., 2002].

Tableau I-9 : Bilan des boues produites à l'issue de la réduction de 1 kg de chromates [Boeglin J-C., 2002]

Réactifs de réduction	Neutralisants	Boues produites (kg)
$FeSO_4, 7H_2O$	Chaux	12,4
	Soude	4,2
$NaHSO_3$	Chaux	4
	Soude	1,1

Comme le montre la *Figure I-7*, l'application des réactions d'oxydoréduction en milieu industriel consiste d'une part en une oxydation des cyanures (temps de contact entre 10 et 15 min) et d'autre part en une réduction acide des chromates (temps de contact de 5 min).

b - Mise à pH/précipitation

La mise à pH des rejets industriels revêt un double objectif :

- ramener les effluents basiques et acides dans des plages de pH compatibles avec les conditions de rejet dans le milieu récepteur
- puis précipiter les ions métalliques en solution, sous forme de composés insolubles, pour permettre leur séparation ultérieure par décantation.

La mise à pH/précipitation fait l'objet du §I.5. Une étape de coagulation/floculation permet de faciliter la séparation des phases liquide et solide [Bourgois J. et al, 2000].

I.4.4.3 Coagulation, Floculation

Une simple décantation ne serait pas suffisante pour une séparation efficace des phases solide et liquide, car la vitesse de sédimentation des colloïdes (2 à 200 ans pour un mètre) est faible. Une coagulation/floculation est alors nécessaire.

La coagulation consiste à introduire un réactif chimique dans la suspension colloïdale. Cette dernière est alors déstabilisée par ce coagulant, à cause de la réduction des forces de répulsion, gardant habituellement les particules séparées les unes des autres. Les coagulants sont des sels métalliques de type M^{3+} ; les sels de fer et d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$ et $AlCl_3$, $FeCl_3$) sont très utilisés. Le pH doit alors être adapté au sel employé. Des coagulants organiques de synthèse permettent d'avoir des volumes de boues inférieurs à ceux obtenus par les coagulants minéraux. Mais l'innocuité des produits minéraux et leur coût justifient leur large utilisation [Degrémont, 1989].

La floculation permet ensuite d'augmenter la taille des particules par l'établissement d'une liaison chimique interparticulaire correspondant à la formation d'un floc. Une fois les particules suffisamment lourdes, elles pourront décanter. La floculation peut être améliorée par l'ajout d'un réactif chimique.

Ces floculants sont des polymères avec un haut poids moléculaire. Ils possèdent des groupes réactionnels avec une charge inverse de celle de la suspension à traiter. Les floculants sont synthétiques ou naturels. Les premiers sont très nombreux et peuvent être des polymères anioniques, neutres ou cationiques. Le mécanisme de floculation va être fonction du floculant [Degrémont, 1989]. L'association entre un coagulant minéral et un floculant est efficace [Siala A. et al, 2004].

Néanmoins, l'entreprise SFTS n'utilise pas de coagulant, mais uniquement un floculant anionique (AN 913 SH) suite à l'étape de précipitation.

I.4.4.4 Décantation

Une fois les hydroxydes métalliques floculés, les solides doivent être séparés de la phase liquide. Différents dispositifs peuvent être utilisés selon la rapidité de la séparation souhaitée. Elle peut se faire par voie gravitaire (décantation) ou à l'inverse par flottation. Le choix se fait en fonction des caractéristiques des effluents industriels

à épurer et de la nature du procédé industriel en amont (précipitation, coagulation ou floculation) [Boeglin J-C., 1999].

L'optimisation du procédé d'épuration et l'encombrement sont des critères essentiels pour faire le choix. Une filtration sur sable supplémentaire est nécessaire pour une réutilisation de l'eau traitée [Boeglin J-C., 1999].
Le décanteur le plus utilisé et notamment celui existant au sein de l'entreprise SFTS est de type cylindro-conique à flux vertical. Ce dispositif est alimenté par le centre du cylindre. L'eau traitée est évacuée de façon gravitaire sur toute la périphérie, vers une goulotte. L'ensemble des particules dont la vitesse de sédimentation est supérieure à la vitesse ascendante du liquide, est retenu [Degrémont, 1989], [Rigaud J., 1998].

Les boues sont rassemblées au point conique du dispositif et évacuées de façon régulière sans modifier le régime hydraulique du décanteur cylindroconique. Les deux principaux avantages de ce type de décanteur sont : une conception simple et une maintenance réduite. Néanmoins, un tel d'ouvrage est mal adapté pour de forts débits et il y a un risque pour les boues de former une sorte de voûte [Rigaud J., 1998].

Parmi les étapes possibles de traitement des effluents présentés, nos propos se focalisent sur la précipitation puis sur les BHM alors obtenues.

I.5 Etape de précipitation

I.5.1 Précipitation par voie chimique

Les effluents basiques dont ceux issus de l'oxydation des cyanures et les effluents acides incluant ceux issus de la déchromatation sont réunis (dans un souci d'économie de réactif notamment) et mis à un pH de l'ordre de 8 à 8,5 [Boeglin J-C., 1999], [Lorthiois M. et al, 1990]. En effet, La basicité et l'acidité ne constituent pas des pollutions au sens strict mais l'excès de l'un ou l'autre peut être très néfaste pour les êtres vivants. Une mise à pH est donc nécessaire. [Boeglin J-C., 2002].

L'acidité et la basicité des effluents sont neutralisées respectivement, par des réactifs alcalins de type chaux ou soude (
Tableau I-11, §I.5.3.2) ou par des acides chlorhydrique ou sulfurique. En industrie, la mise à pH est jumelée à la précipitation des métaux lourds et les réacteurs de neutralisation et de précipitation sont très souvent les mêmes.

Cette étape (régulation du pH/précipitation) est souvent délicate surtout lors de variations importantes des effluents. En outre le réacteur doit permettre la dispersion rapide et complète des réactifs et une position correcte de la sonde de pH par rapport au point d'introduction des réactifs. L'agitation du mélange doit de plus, être suffisante lors de l'ajout du réactif liquide. Et enfin, le taux de réactif est ajusté automatiquement selon une valeur consigne sur l'effluent traité [Boeglin J-C., 2002].

La précipitation chimique regroupe des procédés basés sur l'application de la loi de Bertholet : un réactif soluble est ajouté à l'eau. Par combinaison ou permutation avec les ions indésirables présents, un composé insoluble voire très peu soluble se forme, précipitant jusqu'à sa limite de solubilité. Elle se détermine par le produit de solubilité,

variable selon la température, la force ionique et la nature des autres ions dissous (§I.5.2.2).

La précipitation peut s'appliquer aux eaux industrielles résiduaires contenant :

- des composés précipitables par le calcium (sulfites, phosphates, sulfates…),
- des composés précipitables sous forme de sels insolubles de fer ou complexables (sulfure, phosphate, cyanure) [Boeglin J-C., 2002],
- des métaux précipitables sous forme d'hydroxydes métalliques.

La précipitation des métaux et des sels toxiques ou indésirables (fluorures, sulfates, phosphates) est une des fins du traitement physico-chimique [Boeglin J-C., 1999].

Du point de vue des processus mis en jeu, la précipitation est une sous-classe de la cristallisation. Pour qu'un cristal puisse être formé dans une solution, il faut qu'elle atteigne un état de sursaturation. Dans cette condition, deux mécanismes interviennent :

- la nucléation primaire (formation de nouveaux noyaux de cristaux) ;
- la nucléation secondaire (croissance des cristaux) [Giulietti M. et al., 2001].

Les conditions de sursaturation dans la précipitation sont provoquées par réaction chimique, en transformant un composé normalement soluble en un autre insoluble (par exemple, la transformation de Cr^{III} en $Cr(OH)_3$. par ajout de soude).

Dans le cas d'un composé très peu soluble, un état de sursaturation est atteint quasi instantanément ; il en résulte la formation d'un produit fin, issu exclusivement d'une nucléation primaire, car les composés peu solubles croissent lentement. La précipitation est par conséquent un processus rapide.

En milieu industriel, la faible taille des particules pourrait poser des problèmes lors de la séparation des phases solide et liquide. La croissance doit ainsi être favorisée, par la phase de maturation

S'agissant de l'étape que nous cherchons à optimiser, nous allons détailler au paragraphe suivant, les conditions de précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes, mais aussi celles de l'existence de ces composés. Par ailleurs, les exemples pris, concernent les métaux retrouvés dans les effluents de traitement de surfaces.

I.5.2 Précipitation sous forme d'hydroxydes métalliques

I.5.2.1 Loi d'action de masses

Soit la réaction :

$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ (1)

La loi d'action de masses dit que la vitesse d'une réaction est proportionnelle aux concentrations de chacune des substances réactantes.

La vitesse de la réaction se produisant de la "gauche vers la droite" est :
$V_1 = K_1[A]^a[B]^b$
et celle de la réaction ayant lieu de la « droite vers la gauche » est :
$V_2 = K_2[C]^c[D]^d$.
L'équilibre de cette réaction correspond à une égalité des vitesses V_1 et V_2. Il résulte :
$K_1[A]^a[B]^b = K_2[C]^c[D]^d$
$\leftrightarrow [D]^d)/ ([A]^a[B]^b) = K_2/K_1 = K$, la constante d'équilibre de la réaction (1).

L'intérêt de la loi d'action de masse est d'amener à l'expression des constantes d'équilibre.

I.5.2.2 Solubilité et produit de solubilité

Lorsque l'application de la loi d'action de masses conduit à un produit de diverses activités, il s'agit du produit de solubilité. Cette constante d'équilibre permet de calculer la solubilité soit la quantité de « sel » pouvant être mise en solution avant d'atteindre la saturation c'est-à-dire l'équilibre eau-sel [Charlot, 1983].

a - Réaction de précipitation

La précipitation a lieu dans un système contenant des ions pouvant former un solide ionique peu soluble, quand le produit des concentrations des ions en solution K' est supérieur au K_s du solide.

Par exemple, le mélange de NaOH et d'une solution de sulfate de zinc $ZnSO_4$ aboutit à une solution contenant les ions Na^+, OH^-, Zn^{2+} et SO_4^{2-} :

$NaOH_{(solide\ soluble)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$ (2)
$ZnSO_{4\ (solide\ soluble)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$ (3)

Or les concentrations en solution des ions Zn^{2+} et OH^- provenant de la dissociation des sels solubles sont régies par le Ks de $Zn(OH)_2$, avec Ks = $7{,}0 \times 10^{-18}$.
La précipitation a lieu, si le produit $K' = [Zn^{2+}][OH^-]^2$ est supérieur au K_s. Les ions Na^+ et SO_4^{2-} restent en solution puisqu'ils peuvent seulement former le sel soluble Na_2SO_4.
La réaction globale de la précipitation est obtenue en équilibrant et additionnant les réactions (2) et (3) :

$2Na^+_{(aq)} + Zn^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \leftrightarrow Zn(OH)_{2\ (s)} + 2Na^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

soit :

$Zn(OH)_2 \leftrightarrow Zn^{2+} + 2OH^-$

b - Constante de solubilité

Les solides peu solubles en milieu aqueux que constituent les hydroxydes métalliques donnent lieu à un équilibre entre le précipité et les ions non dissous en solution, selon l'équation chimique générale :

$M(OH)_n \leftrightarrow M^{n+} + nOH^-$ (avec M = métal)

Les lois de l'équilibre chimique s'appliquent et la concentration des espèces est régie par une constante d'équilibre, $K_{s.}$

Son expression est donnée par le produit des concentrations des espèces ioniques hydratées à l'équilibre. Chaque concentration est affectée d'un exposant égal au coefficient stoechiométrique correspondant de l'équation.
Dans le cas de la formation d'hydroxydes métalliques, la constante d'équilibre est donnée par :

$$K_s = [M^{n+}] \times [OH^-]^n$$

Le *Tableau I-10* donne les produits de solubilité pour les hydroxydes métalliques des trois métaux étudiés.

Tableau I-10 : Quelques produits de solubilité

Hydroxydes métalliques	Ks
$Zn(OH)_2$	$7{,}0 \times 10^{-18}$
$Ni(OH)_2$	$2{,}0 \times 10^{-15}$
$Cr(OH)_3$	$7{,}0 \times 10^{-31}$

c - pH de précipitation des hydroxydes

La solubilité S de l'hydroxyde varie selon le pH, telle que $S = K.10^{-pH} + K'.10^{pH.}$ La détermination de la courbe de solubilité des hydroxydes peut se faire à partir du pH de précipitation d'une solution à 10^{-2} M. La précipitation de l'hydroxyde est considérée comme quantitative quand la quantité restante en solution ne représente plus qu'une fraction d'$1/10^3$ de ce que contenait initialement la solution, soit généralement 10^{-5} M.

Par exemple, une solution à 10^{-2} M d'aluminium commence à précipiter à pH = 4. A pH=5, la concentration des ions Al^{3+} dans la solution ne vaut plus que 10^{-5} M. La solution d'aluminate commence à précipiter à pH = 5,2. La précipitation est totale à pH = 6,2. L'augmentation du pH au-delà de cette valeur entraine alors la redissolution du précipité $Al(OH)_3$. Elle débute à pH 8,9 et est totale à pH 11,9. La précipitation est donc quantitative de pH = 5 à pH = 9 [Charlot, 1983].

d - Dissolution du précipité

La constante de solubilité permet d'apprécier l'importance du processus de dissolution. A une échelle microscopique, la dissolution du précipité dans la solution correspond à un changement des forces d'attractions intermoléculaires à l'origine de la variation d'enthalpie. Soit un précipité A (soluté) dans une solution B (solvant). Les molécules du précipité sont liées entre elles par des liaisons intermoléculiares représentées par A-A et pour la solution, il s'agit de liaisons B-B entre les moléules. Le précipité est dû à la formation de liaisons intermoléculaires A-B. Les possibilités de dissolution du précipité, suite à un pH élevé correspond à une rupture de ces liaisons et à la formation de liaisons A-A et B-B.
La précipitation aboutit à la formation d'un solide ionique peu soluble. La liaison ionique due à l'attraction entre les ions est plus important que les liaisons intermoléculaires. Il en résulte une dissolution relativement difficile des solides ioniques.

Les conditions de formation et de dissolution des hydroxydes métalliques ayant été abordées, il est intéressant de voir quels réactifs peuvent être utilisés pour réaliser la précipitation.

I.5.3 Les précipitants utilisés

Différents réactifs peuvent être utilisés pour l'insolubilisation des métaux lourds.

I.5.3.1 La soude et la chaux : les plus courants

L'hydroxyde de sodium (NaOH) et la chaux éteinte $Ca(OH)_2$ sont utilisés couramment. Ils provoquent la précipitation des métaux présents dans les effluents industriels sous forme d'hydroxydes métalliques. Ces précipitants permettent ainsi d'obtenir des concentrations résiduelles de l'ordre d'un mg. Néanmoins, leur solubilité peut poser des problèmes lors de la mise en décharge des boues d'hydroxydes [Crine M., 1993].

La chaux, moins coûteuse, a une action similaire à celle de la soude. Les précipités formés avec la chaux sont plus compacts (donc plus facilement récupérables). Mais ce précipitant peut poser des problèmes de colmatage au niveau des installations industrielles (tuyauterie, filtres à sable), ce qui incite certains industriels a changer de réactif au profit de la soude. De plus, l'efficacité de la chaux comme celle de la soude est diminuée en présence de complexants (souvent présents dans les effluents de traitement de surfaces), de type NH_4^+, CN^- l'EDTA ou tartrate [Ku Young et Peters R.W., 1988], [Peters R.W. et Ku Young, 1988]. Enfin, un dernier inconvénient concerne les volumes importants de boues générés par la précipitation sous forme d'hydroxydes et les étapes de séchage coûteuses de ces boues [Crine M., 1993]. Ainsi, en 2004, les coûts de transport et de mise en CET de classe 1 des boues sont de 150€/t[16].

I.5.3.2 Utilisation de produits spécifiques

La chaux et la soude présentent donc certains inconvénients. Suite à l'action de ces précipitants pour éliminer les métaux toxiques, les concentrations résiduelles en métaux obtenues permettent de répondre aux exigences de la réglementation actuelle, mais il est légitime de penser qu'il n'en sera certainement pas de même dans un avenir proche. Comme il a déjà été souligné, les seuils évoluent en effet, vers des valeurs plus sévères, risquant même d'être inférieures à la solubilité des hydroxydes métalliques. Ceci met en évidence un certain besoin en terme d'optimisation de la précipitation, voire par l'utilisation d'autres précipitants pour les professionnels du traitement de surfaces notamment (complexité des effluents, présence de complexants, d'additifs, évolution de la réglementation), [Ku Young et Peters R.W., 1988], [Peters R.W. et Ku Young, 1988].

Dans ce contexte et dans une optique de recherche de la meilleure technique disponible pour le système de dépollution, il pourrait s'avérer intéressant de développer une solution alternative à l'emploi « classique » de la soude ou de la chaux, comme précipitant de métaux lourds en milieu industriel. La bibliographie est très riche sur le sujet. En marge de nos travaux visant l'optimisation des conditions de la précipitation des métaux lourds par la soude, nous avons dressé une liste des

[16] l'entreprise partenaire de notre étude a produit de l'ordre de 43 tonnes de boues en 2004, entraînant un coût de 6450 €.

principaux réactifs pouvant être utilisés pour précipiter les métaux lourds. Il sont présentés dans le
Tableau I-11 [Brantner K.A. et Cichon E.J., 1981], [Carpani, 1998], [Crine M., 1993], [Erven, 2001], [Kim, B. M. et Amodeo, P. A., 1983], [Matlock, M. M. et al, 2001], [Wegert D. et Stutzel K., 2002].

Tableau I-11 : Principaux précipitants

Précipitants (familles et ex de composés)	Réactions	Avantages	Inconvénients
hydroxyde de sodium (soude) NaOH	•précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes métalliques $Me(OH)_n$ Ex : $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow \downarrow Zn(OH)_2$	•coût faible	•volumes de boues importants •étapes de séchage coûteuses •inefficace pour des métaux complexés
chaux éteinte $Ca(OH)_2$	•précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes métalliques $Me(OH)_n$ $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow \downarrow Zn(OH)_2$ •sulfates $SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow \downarrow CaSO_4.2H_2O$ •fluorures : $2F^- + Ca^{2+} \rightarrow \downarrow CaF_2$ •phosphates : $2PO_4^{3-} + 3Ca^{2+} \rightarrow \downarrow 3Ca_3(PO_4)_2$	•coût faible •précipités plus compacts que ceux obtenus avec la soude •précipitation des sulfates, phosphates et fluorures •La précipitation du chrome et du zinc présente l'avantage de réduire très fortement le risque de redissolution de l'hydroxyde par suite de la formation de zincates ou de chromites	•problèmes de colmatages •volumes de boues importants •étapes de séchage coûteuses •inefficace pour des métaux complexés
Carbonates (carbonate de sodium Na_2CO_3)	• précipitation du cadmium et du plomb (formation de carbonates métalliques) Ex : $CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + \downarrow CaCO_3$	•traitement moins coûteux qu'à la soude	•solubilité des précipités supérieure à celle des hydroxydes correspondants •précipitation généralement incomplète

Précipitants (familles et ex de composés)	Réactions	Avantages	Inconvénients
borohydrures (borohydrure de sodium $NaBH_4$)	•efficace sur divers ions métalliques : Ex : $8Cu^{2+} + 2NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow \downarrow 2NaBO_2 + 16\ H^+ + 8Cu^{2+}$	•boues compactes et facilement récupérables	•surconsommation de réactifs en cas de réactions parasites
Sels ferreux (sulfate de fer $FeSO_4$)	•adsorption des métaux sur $Fe(OH)_3$	•précipitation des phosphates : $PO_4^{3-} + Fe^{3+} \rightarrow \downarrow FePO_4$ •précipités compacts et facilement récupérables	
composés soufrés inorganiques (sulfure d'hydrogène H_2S)	•formation de sulfures métalliques $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS$	•précipités très peu solubles • précipitation des métaux faiblement chélatants	•problèmes de toxicité •coût élevé •dégagement d'odeurs •difficultés de séchage des boues
insolubilisants organiques SDDC	•réactions avec les métaux lourds (sauf trivalents) $Zn^{2+} + 2C_3H_6NS_2^{2-} \rightarrow C_3H_6NS_2\text{-}Zn\text{-}C_3H_6NS_2$	•précipités très peu solubles (moins que les hydroxydes métalliques) •Faible quantité de boues •boues compactes et facilement récupérables •Utilisation sur une large gamme de pH	•toxicité des carbamates et des précipités •coût élevé (supérieur aux équivalents minéraux) •pas de réaction avec les métaux trivalents
TMT	•réactions avec les métaux lourds (sauf trivalents) $3Zn^{2+} + 2C_3N_3S_3^{3-} \rightarrow Zn_3(C_3N_3S_3)_2$	•propriétés (éco)toxicologiques favorables •faible solubilité des complexes formés •pas de dégagement d'odeurs lors de son emploi •efficace pour des métaux complexés •précipités stables à la lixiviation	•coût élevé •pas de réaction avec les métaux trivalents

L'état des lieux en matière de précipitants (non exhaustif) met en évidence des limites d'utilisation pour certains réactifs : coût, solubilité des précipités, toxicité des

produits, maintenance. Matlock et al ont par ailleurs remis en cause l'efficacité de plusieurs réactifs soufrés, dont un insolubilisant organique, la trimercapto-s-triazine ou TMT [Matlock, M. M. et al, 2001].

I.5.4 La précipitation des métaux seuls et en mélange

a - Cas d'un seul métal en solution

En outre, depuis les années soixante, les conditions de précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes métalliques ont fait l'objet de beaucoup d'études [Baltpurvins, K. A. et al, 1996], [Goldstone, M. E. et al, 1990a], [Goldstone, M. E. et al, 1990b], [Rigaud J., 1998]. Mais ces travaux concernent exclusivement des métaux seuls en solution alors que les effluents de traitement de surfaces sont complexes et contiennent des mélanges métalliques et des additifs. De fait, la précipitation des métaux dans l'industrie du traitement de surfaces n'est pas optimisée.

Les constantes de solubilité vont permettre d'une part d'établir les diagrammes de spéciation des métaux, afin de prédire les espèces présentes en solution ou provoquer la prédominance de l'une d'elles, et d'autre part de calculer la concentration d'un ion dissout dans l'eau, à un pH donné.

Lors d'un excès d'OH^-, l'hydroxyde de certains métaux n'est pratiquement plus dissout, alors que pour d'autres métaux dits amphotères, des complexes hydroxo peuvent se former, qui au-delà du pH optimal se dissolvent. Les diagrammes théoriques de solubilité des espèces $Me(OH)_x$ pour le zinc, le nickel et le chrome font l'objet des *Figures I-8, I-9 et I-10* respectivement [Pourbaix M. 1963].

Les diagrammes de solubilité montrent que :

- une quantité de métal est précipitée, même si le pH de précipitation optimal n'est pas atteint ;
- différentes espèces vont coexister et pourront réagir entre elles. Par exemple selon les *Figures I-8* et *I-10*, à pH = 7,5 dans un mélange de Zn^{2+} et Cr^{3+}, les formes $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$, Zn^{2+} et $Zn(OH)_2$.

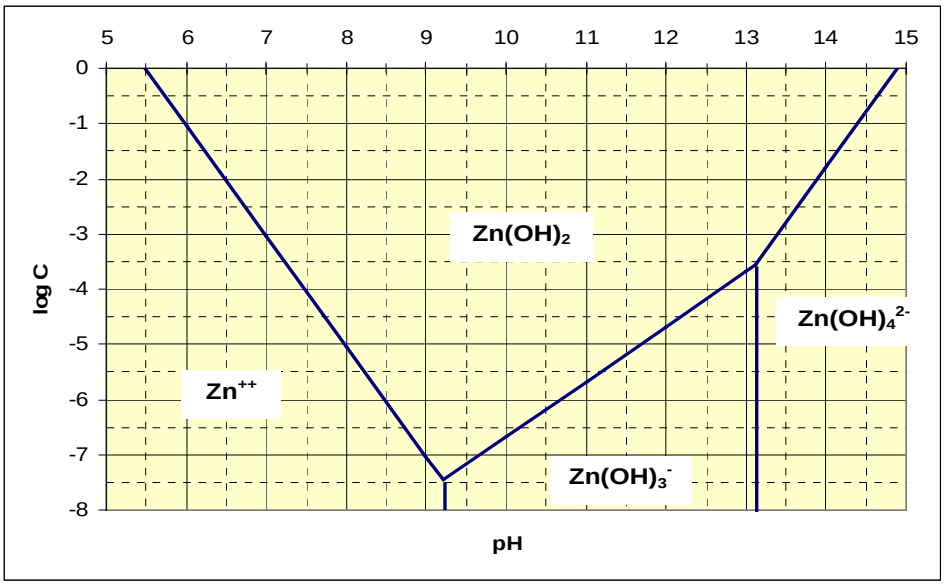


Figure I-8 : Influence du pH sur la solubilité de $Zn(OH)_2$ à 25°C

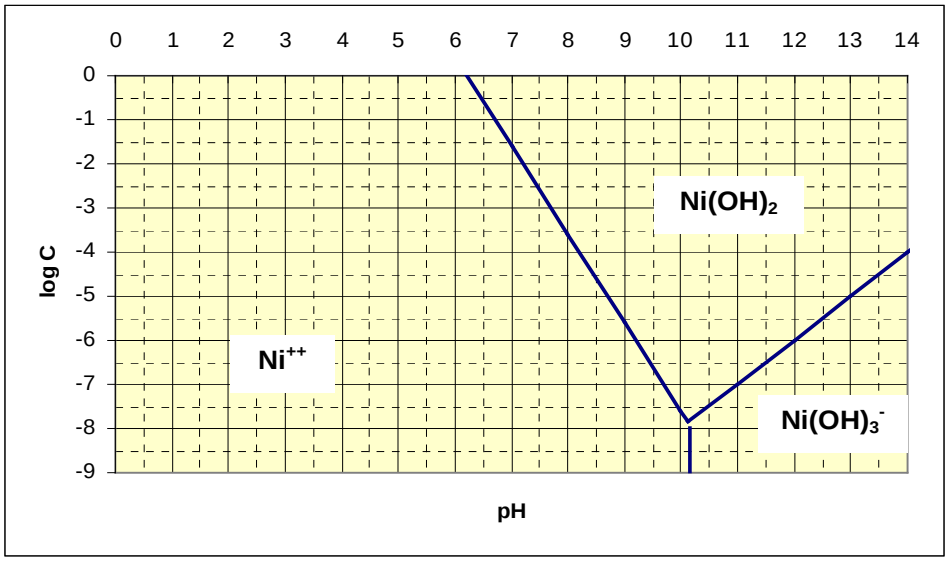


Figure I-9 : Influence du pH sur la solubilité de $Ni(OH)_2$ à 25°C

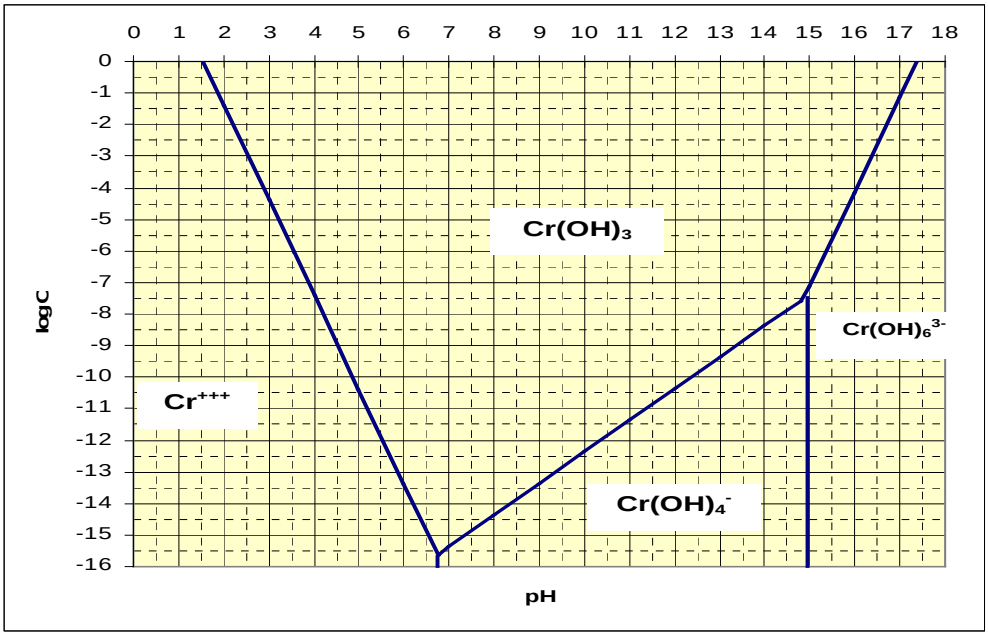


Figure I-10 : Influence du pH sur la solubilité de $Cr(OH)_3$ à 25°C

Il faut souligner qu'étant des métaux amphotères, Cr^{3+} et Zn^{2+} sont normalement traités séparément, afin de se prémunir de la redissolution du chrome, quand le pH optimal du zinc est atteint. Néanmoins, cette valeur correspond au métal seul en solution. Dans une solution de plusieurs métaux et en l'occurrence un mélange Zn^{2+}, Cr^{3+}, il n'est alors pas possible d'affirmer que les constantes de solubilité ne vont pas être modifiées. Le pH optimal pourrait par conséquent lui aussi changer.

En outre, les recherches bibliographiques mettent en évidence un manque d'information sur les constantes d'équilibre dans le cas de métaux en mélange. Les espèces qui se formeront ne sont pas connues et le pH de précipitation correspondant

à une solubilité minimale des hydroxydes métalliques ne peut pas être déterminé. Les études portent davantage, comme il a été vu au §I.5.3, sur les précipitants , ou sur la formation de complexes lors de la précipitation. En effet, la précipitation des hydroxydes métalliques peut être gênée par la formation de sels complexes [Navarro A. et Blanchard J.M, 1982], [Rigaud J., 1998]. La précipitation se fait dans un intervalle de pH qui varie selon le métal. Un pH pris entre 6,5 et 10,5 permet une élimination acceptable de la majorité des ions métalliques, en prenant en compte les valeurs minimales nécessaires à l'élimination des métaux les plus toxiques [Bourgois J. et al., 2000], [Lorthiois M. et al, 1990]. La précipitation n'est alors pas optimisée. La principale difficulté est que le pH de précipitation optimal diffère selon le métal et s'écarte souvent de la neutralité [Lorthiois M. et al, 1990]. Ceci est illustré dans le *Tableau I-12* qui regroupe les domaines de précipitation des métaux concernés par l'étude.

Tableau I-12 : pH de précipitation des métaux d'après L. Hatinger [Bourgois J. et al., 2000], [Lorthiois M. et al, 1990]

Ion	pH de début de précipitation	Précipitation quantitative à pH	pH de redissolution	Précipitant[17]
Cr^{3+}	5,5 5,5	6,3-6,5 6,3-6,5	9,2 —	NS K
Zn^{2+}	7,6 7,6 7,4	8,3 8,3 7,9	>11 — >11	N K S
Ni^{2+}	7,8	9,3	—	NKS

b - Cas d'un mélange de métaux et formation d'hydroxydes métalliques simples et doubles

Comme le montre le *Tableau I-12*, les zones de précipitation (sous forme d'hydroxydes) du zinc, du nickel et du chrome se situent dans la zone de pH autorisée soit entre 6,5 et 9 [Lorthiois M. et al, 1990]. Mais selon Schlegel et comme le montre la *Figure I-11,* la concentration minimale en métaux se situerait plus vers des pH de 10,2 et 10, respectivement pour le Ni^{2+} et le Zn^{2+}. Cette valeur est légèrement supérieure à 7 pour le Cr^{3+} [Rigaud J., 1998].

[17] N : soude / K : chaux / S : carbonate de sodium

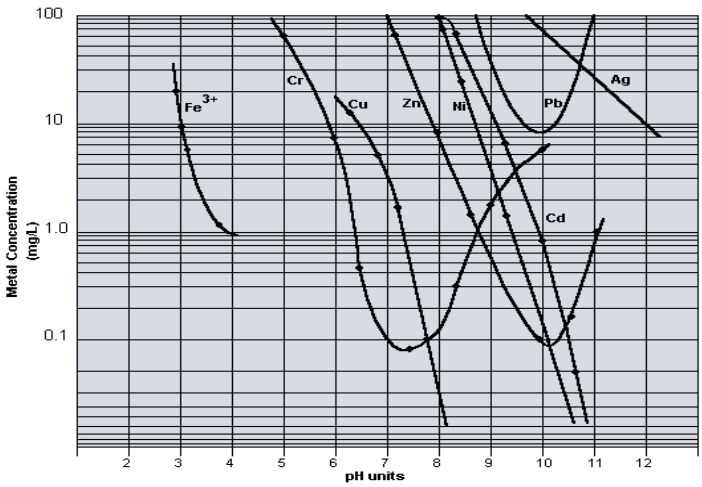


Figure I-11 : Courbes de précipitation des principaux métaux (d'après H. Schlegel)

La *Figure I-12* présente plus particulièrement les courbes pour le nickel ou le zinc en solution.

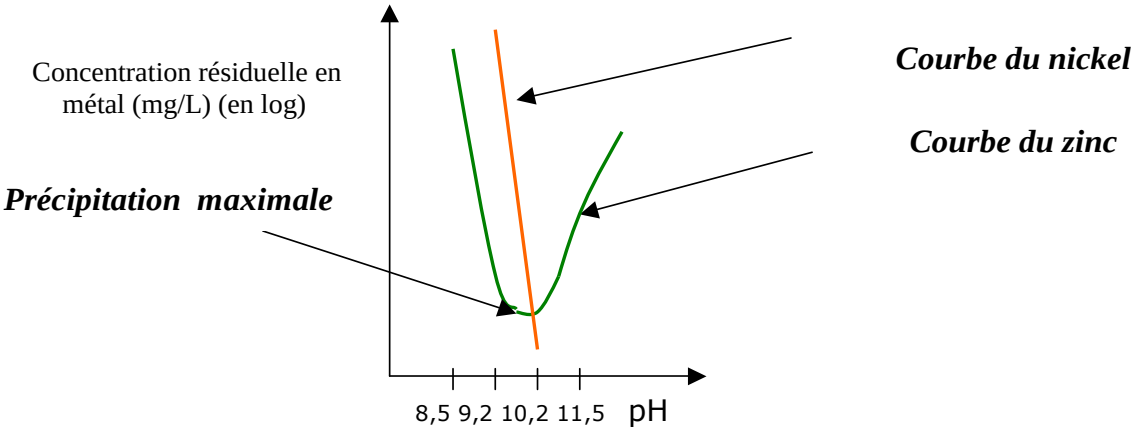


Figure I-12 : Courbes de précipitation pour le zinc ou le nickel en solution

La démarche consiste alors parfois à procéder à plusieurs précipitations successives, à des pH gradués, pour un traitement sélectif des différents métaux [Boeglin J-C., 1999]. Cette méthode est assez lourde et pas forcément aisée à mettre en œuvre ; elle peut nécessiter une séparation des effluents (si les pH des métaux ne sont pas « compatibles », avec un impact sur le fonctionnement des installations d'épuration. C'est le cas de l'entreprise SFTS qui effectue un traitement séparé des effluents issus des chaînes de chromage et nickelage/zingage, grâce à deux stations d'épuration.

En outre, la précipitation est une étape importante et délicate surtout en milieu industriel. L'eau, à l'issue de ce traitement pourra contenir :

- des excès de réactifs de détoxication,
- des ions sodium, des surplus de floculant issus de la précipitation.

Des travaux montrent qu'un métal en solution précipite par la soude à un pH optimal différent de celui observé quand la solution contient plusieurs métaux [Lorthiois M. et al, 1990]. L'intérêt est alors de comprendre l'effet de plusieurs métaux en solution sur la précipitation, pour ajuster les paramètres opératoires aux métaux traités.

De plus, en fonction de l'augmentation du pH, les métaux précipitent dans cet ordre : Cr^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} [Lorthiois M. et al, 1990] .

La précipitation se fait en général de façon régulière et totale, lors de la présence de plusieurs métaux [Rigaud J., 1998], [Navarro A. et Blanchard J.M, 1982].

La présence simultanée des différents métaux requerrait des précipitations sélectives. En pratique, il semblerait que la combinaison de différents métaux lourds entraîne une modification des domaines de précipitation propres à chaque métal vers des valeurs plus faibles [Lorthiois M. et al, 1990].

Ainsi, en théorie, l'aluminium précipite à pH = 5 alors qu'en présence de nickel, ce pH augmente à 8. Cette « hypothèse » sera justement à vérifier au cours des expérimentations dans le cadre de ces travaux [Lorthiois M. et al, 1990].

Par ailleurs, les études sur la précipitation de métaux en mélange sont isolées. Des travaux de modélisation des phénomènes de précipitation, d'adsorption et de coprécipitation de plusieurs métaux ont néanmoins été entrepris par Crawford et al [Crawford R. et al, 1993], [Crawford R. et al, 1997].

Ils ont montré comment les interactions entre les espèces métalliques de zinc, de nickel et de chrome pouvaient modifier la quantité de métal précipité. Sur la base du modèle de James et Haley, une comparaison a été faite de l'influence des phénomènes de d'adsorption, de précipitation et de coprécipitation sur le pH de précipitation optimal.

Les mécanismes mis en jeu différent selon les phénomènes précités. Ainsi, la précipitation implique la formation d'un hydroxyde métallique ou oxyde simple hydraté par une augmentation du pH de la solution contenant l'ion. L'adsorption correspond à l'élimination de l'ion métallique en solution, par un substrat préparé séparément (par ajustement du pH) et ajouté à la solution. Dans le cas de la coprécipitation, ce substrat est obtenu, en présence de l'ion métallique.

D'après les travaux de Crawford et al, un changement de pH peut être observé selon le mécanisme qui a lieu, en général selon l'ordre de la *Figure I-13*.

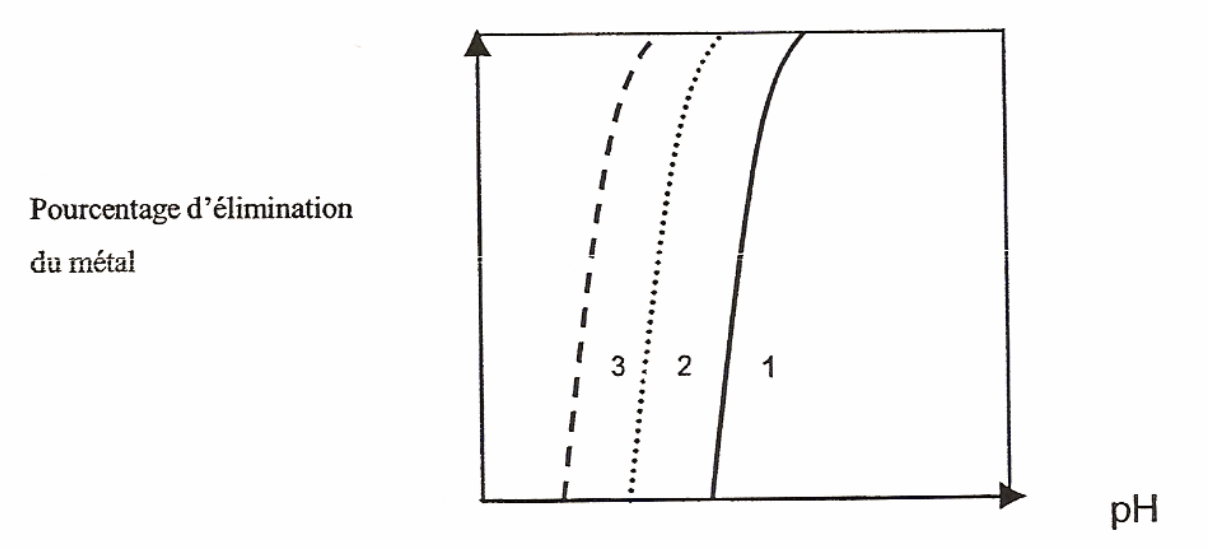


Figure I-13 : 1-précipitation, 2-adsorption, 3-coprécipitation [Crawford R. et al, 1993]

Il résulte de la *Figure I-13*, pour un métal seul la succession suivant :

pH de précipitation > pH d'adsorption > pH de coprécipitation.

Les *Figures I-14 et I-15* présentent les courbes obtenues pour le zinc et le nickel, respectivement pour le métal seul, suite à une adsorption sur $Cr(OH)_3$, ainsi qu'après coprécipitation. Le *Tableau I-13* donne les pH de précipitation optimaux (c'est-à-dire une élimination de 100% du métal) obtenus, en fonction du phénomène mis en jeu.

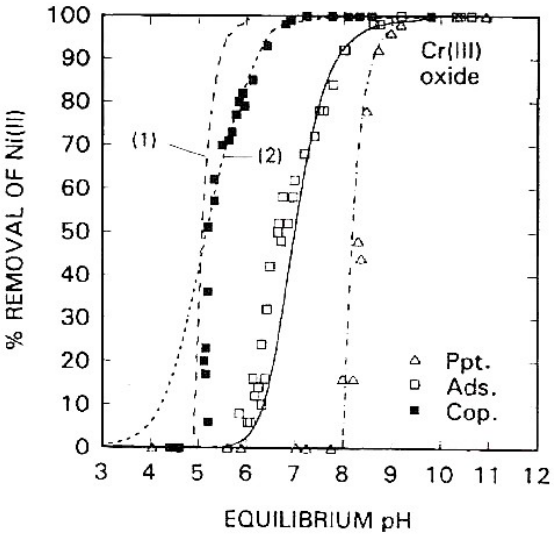


Figure I-14 : Quantité de nickel éliminé par précipitation, adsorption sur $Cr(OH)_3$ et coprécipitation

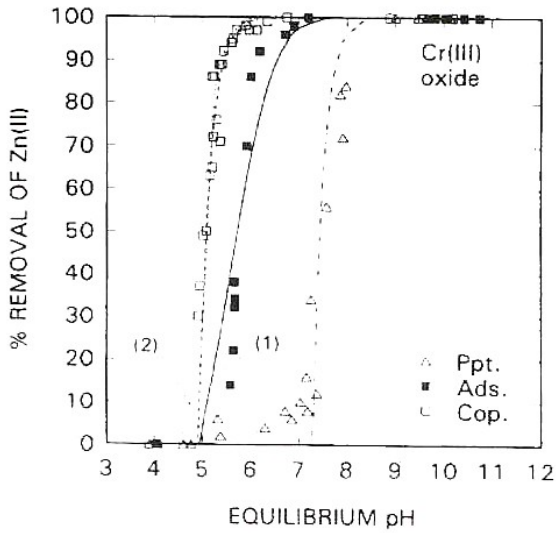


Figure I-15 : Quantité de zinc éliminé par précipitation, adsorption sur $Cr(OH)_3$ et coprécipitation

[Crawford R. et al, 1993]

Métal	Métal isolé	Adsorption sur $Cr(OH)_3$	Coprécipitation
Zinc	9	7	6
Nickel	8,6	7,9	6,6

Tableau I-13 : pH optimaux selon le phénomène mis en jeu

Selon le *Tableau I-13*, la présence de chrome diminue les pH optimaux de précipitation, propres au zinc et au nickel. Ce résultat est en accord avec ce qui a été dit précédemment [Lorthiois M. et al, 1990]. De plus, la *Figure I-16* montre que l'ajout d'un troisième métal, le zinc, n'affecte pas le pH de précipitation maximale du nickel (pH=7) présent dans une solution bimétallique de Ni^{2+}/Cr^{3+}.

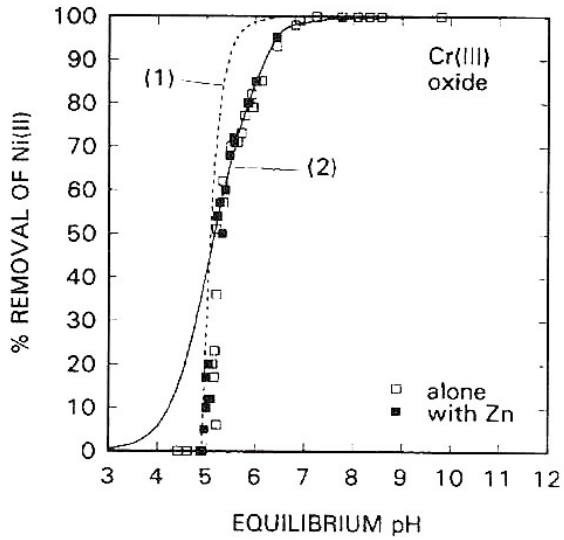


Figure I-16 : : Quantité de nickel éliminé par coprécipitation avec Cr^{3+}, seul et en mélange avec du zinc [Crawford R. et al, 1993]

Les résultats des travaux de Crawford et al, amènent aux conclusions suivantes :

- dans les conditions testées, la coprécipitation permet d'éliminer une plus grande quantité de zinc ou de nickel, par rapport à l'adsorption ;
- la présence de zinc dans la solution ne modifie pas le pH optimal d'élimination du nickel, en mélange avec le Cr^{III} ;
- un pH de 6,8 permet d'atteindre une concentration minimale de Cr^{3+}, de Ni^{2+} et de Zn^{2+} pour un mélange 10 :1 :1 ;
- l'ajout de Ni^{2+} et de Zn^{2+} n'affecte pas la quantité de Cr^{III} éliminée[18].

Des conclusions similaires sont obtenues quand le chrome est remplacé par du fer trivalent [Crawford R. et al, 1993]. Ce résultat est d'autant plus intéressant, que les effluents peuvent contenir du fer^{III}, issu du chlorure ferrique utilisé comme coagulant. Les composés $Al_2(SO_4)_3$ ou $AlCl_3$ peuvent aussi être employés et il serait alors pertinent de voir si l'aluminium a le même effet sur un mélange de nickel et de zinc, que les deux autres métaux trivalents. Des expériences sont menées dans cette optique (§II.3.2.3).

[18] résultats non présentés

Des modèles permettent de prévoir de façon satisfaisante l'élimination des métaux lourds seuls en solution mais les mélanges métalliques suscitent moins d'attention. Or en traitement de surfaces, l'épuration ne concerne jamais qu'un seul métal.
De plus, du fait d'une réglementation de plus en plus contraignante (seuils de plus en plus faibles), il est nécessaire d'apporter un outil applicable par les traiteurs de surfaces et pouvant les aider à optimiser la précipitation des métaux en mélange.

Par ailleurs, selon l'évolution du pH et la proportion des métaux en présence, la précipitation de métaux en mélange peut aboutir à la formation d'hydroxydes $M(OH)_n$ mais aussi d'Hydroxydes Simples Lamellaires (HSL) à deux métaux divalents et d'Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) par coprécipitation de métaux trivalents et divalents.

I.5.5 Les Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires sont des matériaux particuliers permettant des applications dans de nombreux domaines. Ainsi, depuis ces dernières années, les publications relatives à une application environnementale des HDL sont en augmentation et témoignent d'une préoccupation de la communauté scientifique internationale vis à vis de la recherche de nouveaux matériaux pour les procédés de dépollution ou de contrôle de la qualité de l'environnement

Leurs propriétés importantes d'échange anionique d'une part, et d'autre part, leur capacité d'intercalation et de stabilisation d'anions, de molécules organiques anioniques ou polaires ou encore d'anions dans la structure, permettent d'envisager leur utilisation dans le domaine de l'environnement.

En effet, les caractéristiques uniques des HDL permettent une utilisation variée, [Forano C., 2005] :

- en chimie verte (catalyseurs d'oxydation et basiques) [Depège C., 1995] [Vaccari A., 1999],
- comme piégeurs de pesticides et de surfactants [Inacio J., 2005],
- comme piégeurs de radionucléides (Tc, I, Re) [Altenhein-Haese, C. et al, 1994], [Kang, M. J.et al, 1996] , [Marx, G. et al, 1995], [Olguin, M.T. et al, 1998] dans [Forano C. et al, 2006]
- pour la décomposition catalytique des NOx et SOx : gaz d'émission des véhicules [Corma A., 1997], [Kannan S. et al., 1995]
- comme relargueurs chimiques (formulation de pesticides, films insecticides)

pour l'adsorption des gaz à effet de serre [Ding, Y. et al, 2000]
…Mais aussi

- comme piégeurs de métaux lourds [Kovanda, F. et al, 2000], [Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D, 2003], [Rhee, S. W. et al, 1997].

Dans le cadre de cette étude, les essais de piégeage portent sur l'adsorption de chrome^{VI}, dans une perspective d'application aux effluents de traitement de surfaces (partie IV).

I.5.5.1 Matériaux HDL et potentialités d'applications

a - Présentation du matériau : HDL naturels et synthétiques

Les HDL appartiennent au groupe des hydroxydes et oxydes non silicates [Newman A.C.D., 1987]. Ce sont les seuls composés non silicatés à avoir des propriétés physiques et chimiques surprenantes, proches de celles des argiles de par leur structure, leur texture et leur propriété d'échange anionique. Ces propriétés justifient, de fait, leur assimilation à des minéraux argileux et leur dénomination fréquente d'argiles anioniques [Forano C. et al, 2006].

Les argiles ont une structure lamellaire, formée par un empilement de feuillets aluminosilicatés qui leur confère des propriétés physico-chimiques particulières. Au sein des feuillets, les liaisons fortes sont ionocovalentes, alors qu'entre les feuillets, elles sont plus faibles et s'apparentent à des liaisons physiques de type Hydrogène, Van der Waals ou électrostatiques. La différence entre les fortes interactions à l'intérieur des feuillets et les interactions plus faibles entre les lamelles est responsable de propriétés anisotropiques uniques [Inacio J., 2005].

Une distinction est faite entre les argiles cationiques naturelles d'une part et les argiles anioniques naturelles mais aussi synthétiques d'autre part.

a.1 - Les argiles cationiques naturelles

La structure des argiles peut être décrite comme la condensation d'un ou deux plans de tétraèdres Si-$(O, OH)_4$, liés par les sommets, avec un plan d'octaèdres M-$(O, OH)_6$, (M représentant un métal divalent ou trivalent de type Al, Mg ou Fe assemblés par les arrêtes. Nous parlerons alors respectivement de condensation 1 :1 ou 2 :1. La *Figure I-17* présente les unités constitutives des argiles cationiques naturelles ainsi que les structures qui en résultent.

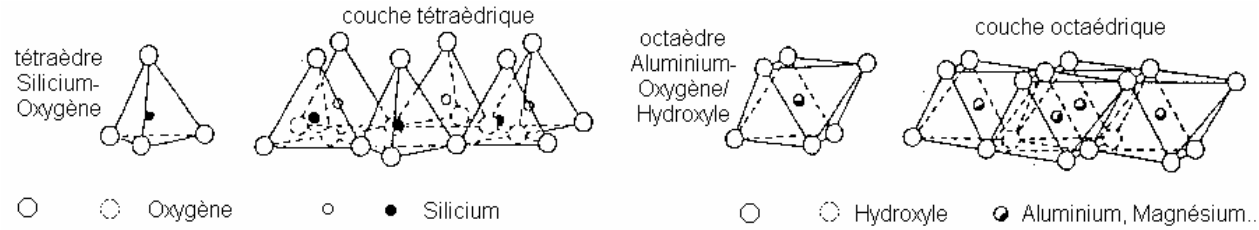


Figure I-17 : Structure générale des argiles cationiques naturelles

Les argiles cationiques sont un sous-groupe de la famille des argiles, défini par la présence de cations dans les domaines interfoliaires due à un excès de charge négative de la charpente lamellaire. Cet excédent de charge provient de la substitution isomorphique soit de Si^{4+} par Al^{3+} dans les feuillets tétraédriques soit de cations trivalents par des cations divalents dans les feuillets octaédriques.

Une grande variété d'argiles, aux propriétés d'intercalation ou d'échange de cations très larges existent naturellement [Inacio J., 2005].

a.2 - Les argiles anioniques naturelles et synthétiques

a) Présentation des composés

Le terme « argile anionique » se rapporte à la famille des hydroxydes doubles lamellaires naturels ou synthétiques dont les domaines interlamellaires sont constitués d'espèces anioniques. La terminologie d'Hydroxydes Doubles Lamellaires indique la présence de deux types de cations métalliques dans les feuillets [Martin K.J. et Pinnavaia T.J., 1986].

Les argiles anioniques ou HDL ont une structure isomorphe à celle de l'hydrotalcite naturelle $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3,4H_2O$. La charpente de l'hydrotalcite est comparable à celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dont une partie des cations Mg^{2+} est substituée par des ions Al^{3+}. L'électroneutralité de la structure est assurée par l'intercalation d'anions carbonate dans l'espace interfeuillet. De ce point de vue structural, l'hydrotalcite peut s'écrire de façon simplifiée [Mg-Al-CO_3] ou [Mg-Al] pour représenter uniquement la charpente [Forano C. et al, 2006]. Nous adopterons ce type de nomenclature par la suite.

Les composés hydrotalcites et assimilés aux hydrotalcites sont peu répandus dans l'environnement, où ils sont souvent associés à la serpentine et à la calcite. Il s'agit d'un carbonate hydraté de couleur blanche et doté d'un système cristallin rhomboédrique. Parmi les sous-groupes que comptent les hydrotalcites, certains composés à base de fer, de type général $[Fe^{II}_{1-x}\ Fe^{III}_x(OH)_2^{x+}]\ [X^{q-}_{x/q},\ nH_2O]$ (avec X^{q-} = SO_4^{2-}, CO_3^{2-} ou Cl^-) portent le nom de rouille verte. Ces composés jouent un rôle majeur dans la solubilité et le transport du fer dans la solution du sol[19] et les aquifères jusqu'à contrôler la concentration en fer dissout [Génin J-M.R. et al, 1998] et de façon plus générale dans la biogéochimie du fer.

b) Structure des argiles anioniques

La structure des HDL peut être décrite à partir de celle de la brucite ($Mg(OH)_2$) présentée sur la *Figure I-18*, sur laquelle les ions Mg^{2+} sont en coordinence octaédrique entourés de six atomes d'oxygène des groupements hydroxyles.

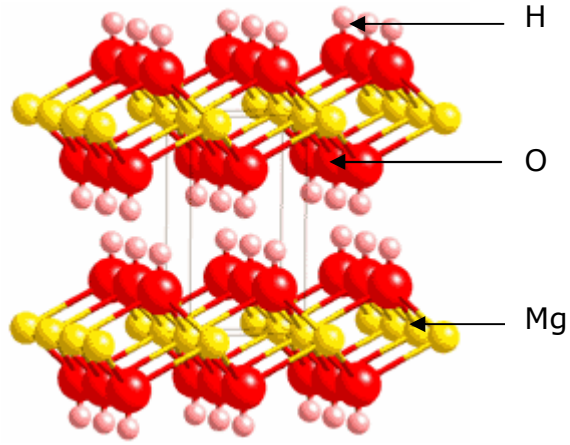


Figure I-18 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$

[19] phase liquide et aqueuse (partie liquide constituée d'eau contenant ou non des matières en suspension) du sol et ses solutés, constitués d'ions dissociés des surfaces des particules du sol et d'autres éléments solubles. (le grand dictionnaire terminologique)

Les octaèdres sont condensés par les arrêtes de façon coplanaire pour former les feuillets de structure hexagonale. Le remplacement d'un cation divalent par un cation trivalent engendre une charge positive des feuillets. La présence d'anions et de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire assure l'électroneutralité du système.
Les écritures générales des argiles anioniques, basées sur la combinaison d'un divalent (M^{II}) et d'un trivalent (M^{III}) sont les suivantes : $[M^{II}_{1-x} M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}$ $[X^{q-}_{x/q}, nH_2O]^{x-}$ ou $[M^{II} - M^{III}- X]$ ou encore $[M^{II} - M^{III}]$ où $[M^{II}_{1-x} M^{III}_{x}(OH)_2]^{x+}$ et $[M^{II}- M^{III}-]$ représentent le feuillet et $[X^{q-}_{x/q}, nH_2O]^{x-}$, la composition de l'interfeuillet [Depège C., 1995], [Forano C. et al, 2006]. La Figure I-19 présente la structure générale d'un HDL, pour une séquence d'empilement AB-BA-AB, avec une représentation des paramètres de maille.

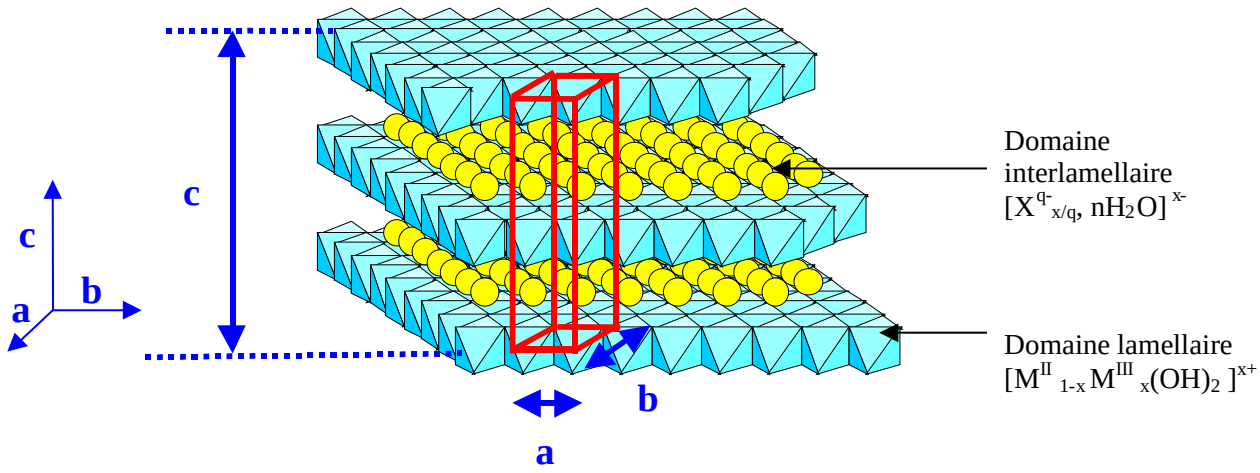


Figure I-19 :Structure générale d'un HDL

De manière générale, les HDL cristallisent selon un réseau cristallin hexagonal dont les propriétés de symétrie dépendent de la séquence d'empilement des feuillets, soit primitif (séquence AB-AB), soit 2H (séquence AB-BA-AB), soit rhomboédrique 3R (séquence AB-CA-BC-AB).
Le paramètre de maille (a) correspond à la distance métal-métal dans le feuillet brucitique. Il est déterminé par la composition en cations métalliques di- et trivalents, par leur taille et par le taux de substitution de M^{2+} par M^{3+}, x. Le paramètre de maille (c) dépend de la séquence d'empilement. Il représente trois fois la distance entre deux feuillets successifs ou distance interlamellaire (d) dans le cas d'une structure hexagonale de symétrie rhomboédrique [Depège C., 1995]. Quant au paramètre (c) il dépend de plusieurs facteurs [Depège C., 1995] et notamment des propriétés de l'anion, soit sa nature, sa charge, sa taille, mais aussi de sa concentration, son orientation dans l'espace interfoliaire et du nombre de molécules d'eau insérées.

Pour l'hydrotalcite, (a) = 0,3054 nm, (c)= 2,281 nm et (d) = 0,760 nm [Inacio J., 2005].

c) Composition chimique des feuillets

Les HDL présentent une variété chimique importante. En effet les feuillets constitutifs des structures HDL résultent de la combinaison de cations métalliques divalents et trivalents divers, dont les plus courants sont :

$M^{II} = Mg^{2+}$, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, etc.
$M^{III} = Al^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+}, etc.

Ainsi une grande variété de combinaisons M^{II}/M^{III} a été incorporée dans la structure, au cours des travaux déjà menés sur les HDL. Mais un seul exemple existe avec un cation monovalent [$LiAl_2(OH)_6X$, nH_2O]. De plus, le nombre de métaux constitutifs de la charpente hydroxylée n'est pas limité, en conséquence le feuillet peut incorporer plus de deux cations [Velu S. et al, 1997].

Par ailleurs, le rapport M^{II}/M^{III} est un élément important à considérer, dans la mesure où il détermine pour une grande part les propriétés physico-chimiques de la phase HDL. Pour la plupart des systèmes chimiques HDL [M^{II}-M^{III}] ce rapport varie potentiellement entre 2 et 4 soit un taux de substitution **x** compris respectivement, entre 0,33 et 0,2. Cependant certaines combinaisons M^{II}/M^{III} existent pour une seule valeur de **x** = 0,33 [Inacio J., 2005]. Par exemple, les argiles anioniques associant du Cr^{III} et des métaux divalents tels : Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} ont principalement un rapport M^{II}/M^{III} de 2 [Boclair J.W. et al, 1999].

Le rapport M^{II}/M^{III} et le taux de substitution **x** déterminent la densité de charge du feuillet et inversement, la surface disponible par unité de charge, mais aussi la capacité d'échange anionique (C.E.A) dépendent du rapport M^{II}/M^{III} En fait, la C.E.A du HDL augmente avec le nombre de cations trivalents jusqu'à une valeur maximale pour un rapport d'un tiers de trivalents sur la totalité en cations.

d) Composition de l'interfeuillet anionique

Comme il a été vu, l'espace interfoliaire est composé d'anions et de molécules d'eau. *A priori*, tous les types d'anions peuvent être intercalés dans la structure pour contrebalancer la charge positive des feuillets. Ainsi les familles d'anions les plus courantes sont :

- les halogénures (F^-, Cl^-, Br^-, I^-),
- les anions non métalliques (BO_3^{2-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, $Si_2O_5^{2-}$, ClO_4^-, AsO_4^{3-}),
- les anions oxométalliques (VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_20_7^{2-}$, …),
- les complexes anioniques de métaux de transition ($Fe(CN)_6^{2-}$…),
- les anions organiques moléculaires et macromoléculaires (CH_3COO^-, C_6HCOO^-, $C_2O_4^{2-}$, …) [Forano C. et al, 2006], [Rives V., 2001]

Des molécules neutres peuvent également être co-intercalées avec les anions. La composition du domaine interfeuillet en anions peut être contrôlée par une réaction d'échange anionique. La possibilité de cette réaction diminue si l'anion de départ a une forte affinité avec la structure [Miyata S., 1983].

Pour des anions inorganiques courants dans les structures HDL initiales, une affinité peut être établie : CO_3^{2-}>>Cl^->>NO_3^-.

En outre, la composition chimique des feuillets et celles des anions intercalés influent sur les propriétés chimiques des HDL. Un grand nombre de matériaux synthétiques peut alors être préparé en faisant varier des paramètres comme :

- la nature et le nombre de cations métalliques avec la possibilité de composés à plus de deux cations,
- les proportions des cations divalents et trivalents,
- la nature des anions interlamellaires,
- l'état d'hydratation.

Ces anions peuvent jouer un rôle de piliers structurants, empêchant un espacement trop important des feuillets (d < 2,5 nm, en général) et rendant difficile l'exfoliation.

b - Synthèse des HDL par coprécipitation

Les HDL, rares à l'état naturel, peuvent par contre être synthétisés de façon simple et à un coût modéré, à l'échelle du laboratoire comme au niveau industriel. Beaucoup de méthodes permettent la préparation d'argiles anioniques. Nous nous limiterons à une description de la méthode directe de coprécipitation utilisée dans ce travail de recherche

Les HDL sont préparés par addition d'un sel basique comme NaOH, KOH, NH_4OH dans une solution contenant en mélange des métaux trivalents et divalents. La coprécipitation peut alors se faire avec une variation de pH ou à pH constant.
Dans le premier cas, sont d'abord obtenus des hydroxydes de M^{III} ou des oxydes hydratés, et l'ajout supplémentaire de base aboutit à la coprécipitation ou conversion en hydroxydes mixtes ou HDL. Les travaux de J. W. Boclair et al [Boclair J.W. et al, 1999] font mention d'une étape de transition bien définie entre les constantes de précipitation des hydroxydes de métaux trivalents de fer, d'aluminium et les hydroxydes mixtes [M^{II} - M^{III}] avec comme divalents M^{II} : Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}.

La conversion de $M(OH)_3$ ou MO(OH) en HDL consiste en un mécanisme de dissolution/précipitation. Pour des systèmes [M(II)-Cr^{3+}] avec M(II) = Zn^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}, d'autres résultats montrent l'absence de pH de transition indiquant que la précipitation sous forme d'HDL se fait préférentiellement à celle du Cr^{3+} en $Cr(OH)_3$ [Boclair J.W. et al, 1999].

La réaction se fait ainsi en une étape sans la formation d'hydroxyde de chrome selon la réaction suivante :

$$(1\text{-}x)\ M^{II}X^{q-}_{2/q} + xCr^{III}X^{q-}_{3/q} + 2NaOH + nH_2O \rightarrow M^{II}_{1-x}Cr^{III}_{x}(OH)_2X^{q-}_{x/q}.nH_2O + 2NaX^{q-}_{1/q}$$

Pour obtenir des composés très homogènes chimiquement la précipitation à pH constant est largement préférée à la méthode précédemment décrite.
Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où la régulation du pH en industrie se fait en continue.

Il s'agit de la méthode la plus utilisée. Le pH est maintenu fixe tout au long de la réaction par une addition simultanée de solutions de base et de sels métalliques des deux cations en proportions souhaitées. Le contre-ion des sels, seul anion présent, s'intercale entre les feuillets de la structure HDL [Inacio J., 2005].

Cette méthode permet de maîtriser la concentration des sels, le pH de précipitation, la vitesse d'addition des réactifs, la température et conduit à la synthèse d'HDL de composition et de morphologie variable. Ces HDL sont des précurseurs pour des réactions ultérieures d'échange d'anions ou de décomposition thermale par exemple [Inacio J., 2005].

Les travaux de Crepaldi et al. [Crepaldi E.L. et al, 2000] ont montré l'intérêt de la précipitation à pH constant pour le contrôle des propriétés structurales et morphologiques déterminantes pour certaines applications technologiques. Les structures obtenues à pH constant ont de surcroît une meilleure cristallinité, des particules de taille inférieure, une surface spécifique plus importante et enfin un diamètre de pore moyen important [Forano C. et al, 2006].

Le bilan stoechiométrique de la réaction est donné par l'équation suivante :

$$(1-x)\ M^{II}X^{q-}_{2/q} + xM^{III}X^{q-}_{3/q} + 2NaOH + nH_2O \rightarrow M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2X^{q-}_{x/q}.nH_2O + 2NaX^{q-}_{1/q}$$

Par ailleurs, le pH de coprécipitation a des conséquences importantes sur les caractéristiques structurales, chimiques et texturales des phases élaborées. L'analyse des phase HDL [Zn-Al-Cl], par diffraction des rayons X montre qu'à un pH de coprécipitation de 7, seule la phase HDL cristallise, alors qu'à pH = 10, pour un ratio M^{II}/M^{III} supérieur ou égal à 3, la phase HDL coexiste avec $Zn(OH)_2$, pour un ratio inférieur à un, l'excès d'Al^{3+} cristallise sous forme $Al(OH)_3$ mais quelque soit le pH, la meilleure phase cristalline est obtenue pour un rapport Zn^{2+}/Al^{3+} de 3.
La coprécipitation peut être limitée par des réactions compétitives comme la précipitation de sels métalliques pouvant exister pour des anions avec une haute affinité en métal, tels les phosphates et les oxometallates. Des réactions d'échanges anioniques sur des HDL précurseurs peuvent alors être utilisées.

I.5.5.2 Propriétés fondamentales des HDL pour une application en environnement

Le caractère « curatif » pour des applications médicales, de l'hydrotalcite a été avancé par Bejoy [Bejoy N., 2001]. Cette propriété peut être étendue à l'environnement, les hydrotalcites et composés dérivés dont les HDL, présentant des caractéristiques curatives et de « remédiation » vis à vis de l'environnement. Depuis 10 ans, des investigations et des travaux ont été menés autour de l'utilisation des HDL pour la dépollution de sites environnementaux et la prévention de la dispersion des polluants dans le milieu naturel et la santé/sécurité. De nombreuses substances potentiellement dangereuses pour la santé des personnes et l'environnement sont visées par l'utilisation des HDL en tant que piégeurs de polluants : molécules organiques toxiques, pesticides, gaz à effet de serre, certains composés inorganiques et métaux lourds .

Les HDL montrent certaines caractéristiques physiques et chimiques particulières justifiant leur application en environnement, parmi lesquelles leur capacité d'échange

anionique, leurs propriétés acido-basiques et morphologiques, leurs propriétés de surface et de porosité. Ces propriétés vont être abordées ci-après.

a - Capacité d'échange anionique

La capacité d'échange anionique (C.E.A) est due à la présence des charges compensatrices anioniques dans l'espace interfeuillet, assurant la neutralité et la stabilité de la structure, les feuillets présentant un excès de charge positive.
Dans la formule d'une unité d'HDL $[M^{II}_{1-x} M^{III}_{x}(OH_2)\ ][X_{x/q}, 2/3H_2O]$, le nombre d'anions par unité formulaire est fixé par la valeur de **x**. La capacité d'échange anionique est donc aussi liée à **x**. Une définition simple de la capacité d'échange anionique est alors (pour un anion monovalent inclus dans un HDL) :

$$C.E.A = \frac{x.10^5}{M} \text{ (meq./100g)}$$

Avec M : masse molaire relative à une unité de formule ($g.mol^{-1}$)
x : rapport de substitution des cations divalents par les trivalents

b - Propriétés acido-basiques

Les HDL et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques. La basicité est principalement une basicité de type Broenstetd du à la présence de groupements –OH, $-O^-$ et $-O^{2-}$. Elle est liée à la composition chimique en cations métalliques des feuillets, la basicité diminuant avec l'effet polarisant du cation. En effet, Rousselot et al ont montré que les phases contenant les cations Mg^{2+}, Ca^{2+} et Ga^{3+} ont un caractère basique plus fort, [Rousselot et al, 2002]. Le caractère basique dépend aussi de la composition de l'espace interfeuillet, mais dans une moindre mesure. De nombreuses applications catalytiques concernent cette propriété spécifique des hydrotalcites et de leur dérivés calcinés. La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO_2 ou titration par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz acides (SO_2, CO_2) ou plus généralement des molécules acides.

La basicité est par ailleurs particulièrement adaptée au piégeage des métaux lourds, pour des processus d'adsorption par précipitation de surface [Forano C. et al, 2006].

c - Morphologie

Le contrôle des propriétés texturales (surface spécifique, porosité, granulométrie) est une étape incontournable, pour une application des HDL dans des procédés de dépollution, utilisant leurs capacités d'adsorption ou leurs propriétés catalytiques. L'hydrotalcite naturelle est constituée de particules hexagonales régulières présentant des tailles de cristallites entre 2 et 20 µm. Quant aux HDL synthétiques, les caractéristiques morphologiques des particules dépendent de la méthode de synthèse utilisée. A titre d'exemple, la précipitation à pH constant, utilisée dans notre étude permet l'obtention de particules avec un haut degré de cohésion du cristal [Forano C. et al, 2006]. Par ailleurs, la morphologie est aussi affectée par la composition chimique de la structure [Forano C. et al, 2006].

d - Propriétés de porosité et de surface

La capacité d'adsorption évolue linéairement avec la surface spécifique du matériau. Les surfaces théoriques $S^{théo}$ d'un monofeuillet d'HDL peuvent être calculées en prenant en compte sa composition et sa structure par :

$$S^{théo} = a^2\sqrt{} (3 . 10^{-18}) N/M$$

Avec, $S^{théo}$ en nm²/g

N : nombre d'Avogadro (mol^{-1})
a : paramètre de maille (nm)
M : masse molaire relative à une unité de formule ($g.mol^{-1}$)

Concrètement, les surfaces des argiles anioniques ne peuvent pas être aussi grandes que les valeurs théoriques, car la surface interne est difficilement accessible. Alors qu'en théorie, l'ordre de grandeur s'étend de 800 m²/g à 1300 m²/g, en pratique, la surface spécifique a pour valeur typique de 20 à 85 m²/g. Elle peut par ailleurs être augmentée en réalisant la coprécipitation dans un mélange eau/alcool [Malherbe, F. et al, 1997]. La surface spécifique détermine les capacités de piégeage de polluants par une structure HDL.

e - Stabilité thermique

Les HDL ont une stabilité thermique élevée et au delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes mixtes finement divisés. Lors de traitements thermiques à des températures inférieures à 400°C, certains systèmes HDL (Mg-Al, Zn-Al, Ni-Al) peuvent être régénérés par mises en contact des oxydes mixtes dans une solution aqueuse de sels anioniques. Ces oxydes apparaissent comme des adsorbants d'anions, intéressants pour des applications d'élimination de polluants.

Les propriétés évoquées, en particulier une C.E.A importante, font des HDL des matériaux prometteurs pour l'adsorption et l'intercalation de molécules « indésirables » dans l'environnement, en particulier pour notre problématique d'élimination des métaux lourds (zinc, nickel et chrome).

I.5.5.3 Applications environnementales des HDL pour l'élimination des métaux lourds

Après avoir décrit la structure et la composition des HDL, et avoir mis en évidence les caractéristiques de ces composés en vue d'une utilisation en environnement, nous allons nous intéresser à leur application pour l'élimination des métaux lourds. Dans le domaine des technologies de l'environnement, beaucoup d'attention portent sur les applications potentielles de matériaux synthétiques comme adsorbants de polluants tant organiques que minéraux, pour la restauration des eaux naturelles comme pour le traitement des effluents.
Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés, mais des argiles minérales et argiles modifiées apparaissent comme des matériaux alternatifs prometteurs [Okada K. et al, 2002], [Sanchez-Camazano M. et al, 1994].

Même si les capacités d'adsorption peuvent être faibles, comme pour les molécules hydrophobes, les recherches sur ces matériaux sont motivées par une demande croissante de composés adsorbants [Forano C. et al, 2006].

Les HDL ont des applications variées dans le domaine du traitement des polluants. Différentes possibilités d'utilisation de ces composés uniques sont présentées en annexe I-2. Les propos suivants ne concernent que l'élimination des métaux lourds, sous forme de cations ou d'anions oxométallates.

a - Elimination des métaux lourds sous forme de cations

Les applications des HDL pour l'élimination des métaux lourds sont plus restreintes que pour les autres composés, alors qu'aucune contrainte ne limite leur utilisation.

Les composés de type hydrotalcite agissent comme des tampons alcalins en solution, menant à la précipitation de métaux lourds. Ils peuvent donc être utilisés comme agents de précipitation pour la dépollution des effluents. Quant au nickel, Tarasov et al ont montré que l'EDTA, intercalé dans une structure HDL à base de lithium et d'aluminium révèle des propriétés de chelatation pour des ions nickel. Les réactions de chélation et d'intercalation étant de surcroît très rapides [Tarasov K. A. et al, 2003].

Le zinc a été traité selon cette méthode [Lehmann, M. et al, 1999] et des travaux de Grady et al [Grady et al, 1995] ont développé l'utilisation de l'hydrotalcite en films fins pour le traitement des déchets contenant des éléments dangereux comme le chrome.

Lazaridis et al ont étudié la cinétique de sorption du chrome^{VI} en solution par un hydrotalcite calciné de type [Mg-Al-CO_3]. En outre, malgré les propriétés d'échange anionique, l'utilisation de l'HDL non calciné n'est pas possible pour ce piégeage. En effet, les anions carbonate sont adsorbés préférentiellement et empêche les réactions d'échange de façon significative. Seul un traitement thermique permet alors au HDL de réadsorber l'eau et les anions et de redonner la structure originale [Lazaridis N.K. et al, 2003].

Le matériau HDL [Mg-Al-CO_3] est porté à 500°C. Il en résulte la formation d'oxydes solides de magnésium et d'aluminium en solution. Le produit calciné $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$ peut être réhydraté et incorporer des anions pour redonner la structure HDL initiale. Les réactions correspondantes de délamination (1) puis de reconstruction (2) du matériau de départ sont présentées sur l' *Équation I-1*.

Équation I-1 : Réactions de destruction thermique et de reconstruction de [Mg-Al-CO_3]

(1) $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](CO_3)_{x/2} \cdot \rightarrow Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2} + (x/2)CO_2 + H_2O$

(2) $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2} + (x/n)A^{n-} + (1+(x/2)+y)H_2O \rightarrow [Mg_{1-x}Al_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} + xOH^-$

Bien que des travaux ont déjà été menés sur l'adsorption de chrome^{VI} par des HDL calcinés, les investigations relatives à la cinétique d'adsorption et aux mécanismes mis en œuvre sont plus restreintes. Les travaux de Lazaridis et al ont aussi permis de mettre en évidence l'influence de certains paramètres sur la cinétique lors d'expérimentations de piégeage en laboratoire. Les résultats montrent que la quantité

de chrome^{VI} capturé au sein de [Mg-Al-O] augmente d'une part lors d'une augmentation de la vitesse d'agitation et de la concentration initiale en chrome^{VI}, et d'autre part suite à une diminution du pH à une valeur de 6 et pour des concentrations plus basses en HDL.

La modélisation par un isotherme de Freundlich montre que la capacité d'adsorption est de l'ordre de 120 mg de Cr^{VI}/g d'HDL.

Trois mécanismes de sorption ont par ailleurs été mis en évidence :

- un transfert de masse externe entre la surface externe des particules du sorbant et la phase liquide environnante ;
- un transport à l'intérieur de la particule ;
- des réactions cinétiques aux limites de phase avec atteinte d'un équilibre.

Les travaux de Lazaridis et al montrent qu'un modèle prédictif d'ordre 1 permet de décrire la cinétique de chimisorption mise en jeu [Lazaridis N.K. et al, 2003].

b - Elimination des métaux lourds sous forme d'anions oxométallates

Depuis les années 90, les travaux de développement des hydrotalcites comme composés adsorbants se sont concentrés sur l'élimination d'anions sélenates [Bryan, Charles R. et al, 2003], [O'Neill, Gary A. et al, 1990], arsenates [Bryan, Charles R. et al, 2003], [Dousova, B. et al, 2003], [Miyata, S. et al, 2000], [O'Neill, Gary A. et al, 1990], nitrates sur des HDL [Mg-Fe] ou encore chromates
[Kovanda F. et al., 1999], [Lazaridis N.K. et al, 2003], [Rhee, S. et al, 1997].

Attendu que notre étude concerne le piégeage de CrO_4^{2-} par deux types de structures HDL, les propos qui suivent se rapportent exclusivement à ces anions. Parmi les travaux menés au LMI de l'Université Blaise Pascal, une étude de Houri et al concerne la rétention sélective des chromates et dichromates sur une structure HDL [Zn-Al-Cl] [Houri B. et al., 1999] et d'autres travaux portent sur le greffage de ces anions sur [Cu-Cr-Cl] [Depège C., 1995].

D'autres essais de piégeage comme ceux de Rhee et al [Rhee S.W et al] et Kovanda et al portent sur des argiles anioniques calcinées [Kovanda F. et al., 1999]. La capacité des hydrotalcites calcinées pour capter les anions en solution diminue dans cet ordre : vanadate, arsenate, chromate. De fait, le recours à des phases calcinées n' est pas judicieux dans le cas des chromates. L'observation est souvent faite que le nombre de cycles de calcination-rehydratation-échange anionique réduit la capacité d'adsorption [Forano C., 2005].

Conclusion

Des travaux sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires se développent depuis ces dernières années. D'abord utilisés principalement comme catalyseurs, les HDL trouvent de plus en plus d'applications très diverses en environnement. Ainsi leurs propriétés particulières permettent le piégeage de polluants organiques de types pesticides anioniques ou polaires, tensioactifs anioniques, mais aussi d'éléments minéraux, comme les nitrates, phosphates et chromates tant dans des eaux naturelles que des effluents.

Alors que les applications environnementales pour les métaux lourds sont plus limitées, notre travail porte sur l'élimination du Cr^{VI} sous forme de chromates.

En outre les essais d'adsorption par des hydrotalcites calcinées ou non, comme [Mg-Al], [Ni-Al], [Zn-Al], [Zn-Cr] sont assez nombreux mais les travaux sont plus limités sur des hydroxydes mixtes c'est-à-dire dont les feuillets comportent deux métaux divalents et un trivalent. Concrètement, il s'agit d'essais de piégeage de chromates issus de solutions synthétiques par des HDL de types : [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al], avec des perspectives d'application au Cr^{VI} issu des effluents industriels de traitement de surfaces.

Avant d'aborder la méthode de valorisation des boues d'hydroxydes proposée, par analogie avec les matériaux HDL, il est utile de présenter les enjeux de la problématique des BHM, les filières actuelles d'élimination et leurs limites.

I.6 Traitement des boues d'hydroxydes métalliques

La dépollution des rejets liquides industriels aboutit à la formation de déchets solides dont il faut assurer le traitement et/ou la valorisation ou l'élimination. En effet les polluants et/ou leur produits de transformation extraits de la phase liquide au cours de l'épuration de l'eau se trouvent plus ou moins concentrés dans des suspensions ou boues.

En outre, les filières de dépollution des effluents ont une incidence sur la traitabilité des boues formées et sur le coût du traitement en investissement comme en exploitation. Nous comprenons alors tout l'intérêt d'améliorer l'ensemble de l'étape de précipitation, incluant les filières d'épuration des effluents mais aussi celles des boues d'hydroxydes métalliques (BHM).

Le traitement des boues d'épuration revêt des enjeux majeurs. Après avoir dressé un état des lieux du devenir actuel des BHM, nous présentons les premiers essais pour une valorisation innovante de ces boues.

I.6.1 Enjeux

I.6.1.1 Quantités produites

La *Figure I-20* présente la quantité de BHM produites en Europe. La production française est de 190 000 tonnes [Ordif, 2004].

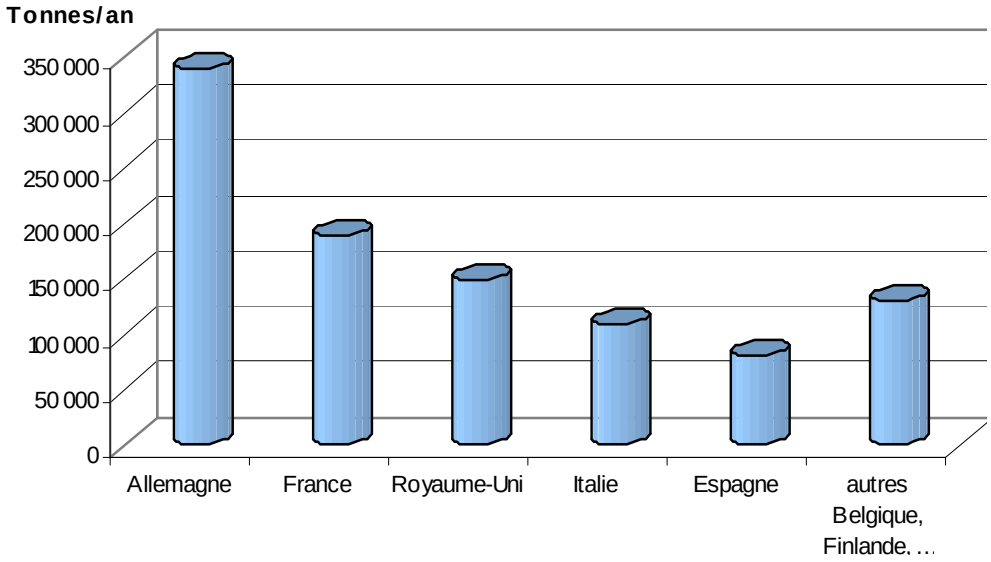


Figure I-20 : Répartition de la production de BHM en Europe [Ordif ,2004]

Avec moins d'1/5ème de la production de boues, les BHM posent plus un problème par leur composition liée à la présence de métaux, qu'en terme de quantité.

I.6.1.2 Caractéristiques des BHM

Toutes les boues produites sur l'ensemble des installations de traitement ont le caractère commun d'être des déchets encore liquides, très dilués (95 à 99% d'eau). Par ailleurs, les BHM peuvent être considérées comme étant quasiment stables dans le temps [Koller E., 2004]. Elles vont poser des problèmes d'une part en terme de volume, vue leur importante teneur en eau et d'autre part en provoquant des nuisances à cause des polluants qu'elles sont susceptibles de contenir [Boeglin J-C., 2005].

I.6.1.3 Enjeux économiques

De plus, le traitement et l'élimination des BHM représentent une part importante de l'investissement d'une station d'épuration et le poste le plus conséquent de l'exploitation soit 40 à 60% de l'ensemble du traitement des eaux usées.
Pour le traitement de surfaces, des données issues des Agences de l'eau montrent que la part prise par l'élimination des BHM sur l'ensemble des coûts de fonctionnement a augmenté entre 1991 et 1996, de 20 à 27%. La Figure I-21 illustre cette augmentation. Néanmoins, l'interprétation de cette tendance est rendue délicate car l'évolution du coût total de fonctionnement n'est pas connue [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 2002].

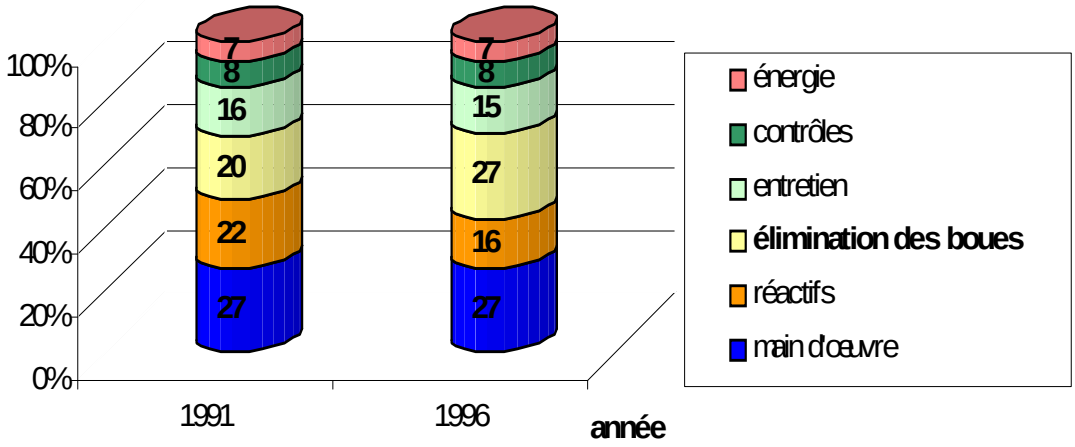


Figure I-21 : Répartition des coûts de fonctionnement de la station d'épuration en 1991 et 1996 [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 2002]

L'importance économique des boues est à appréhender :

- au niveau du coût des installations nécessaires au traitement en termes d'investissement et d'exploitation,
- mais aussi, au niveau de l'envoi des boues stabilisées et déshydratées en centre de stockage des déchets ultimes stabilisés (CSDUS), le coût étant calculé par tonne de matière sèche.

Les contraintes liées aux BHM se posent plus en terme de composition par la présence de métaux, qu'en terme de quantités produites. L'élimination des boues représente une part importante des coûts de fonctionnement d'une industrie. D'autres aspects présentés ci-après justifient l'importance prise par la problématique boue, partie intégrante des activités de traitement de surfaces.
La problématique générale des boues résulte en fait d'un emboîtement de contraintes de nature variée, qui sont, sans ordre d'importance :

- **un déchet liquide à traiter avant son élimination**
- **des terrains limités pour l'épandage ou le dépôt**
- **des exigences réglementaires de plus en plus strictes**
- **des préoccupations environnementales, de santé et d'hygiène publique grandissantes**
- **des enjeux économiques**

Pour respecter les contraintes (critères d'admission, seuils sur les lixiviats) de la décision du 19 juillet 2002 (arrêté du 18 février 1994) sur la mise en décharge voire celles d'autres filières de destinations finales, les BHM doivent subir des traitements particuliers de déshydratation et de stabilisation avant leur acceptation en centre de stockage notamment.

I.6.2 Traitement et exutoires finaux actuels des boues métalliques

A l'issue du traitement des effluents industriels (après décantation), les BHM sont sous forme liquide alors que le rejet sous cet état physique n'est pas autorisé. De surcroît, pour des opérations de valorisation externe, seules existantes actuellement, le code de l'environnement recommande de réduire la quantité de boues à transporter.

Le traitement des BHM a alors pour objectif de réduire le volume des boues pour faciliter leur manipulation et de réduire les coûts d'élimination finale. Il en résulte la nécessité d'une filière de traitement, c'est-à-dire une succession organisée de procédés avant une action complémentaire de valorisation ou d'élimination.

Pour les boues préalablement traitées, différentes filières de valorisation ou d'élimination existent :

- la valorisation avec le recyclage des boues industrielles par des procédés de pyro- et d'hydrométallurgie. La valorisation agricole est exclue ;
- l'incinération des boues, éventuellement en mélange avec les ordures ménagères ;
- la mise en CSDUS de classe 1 ;

Le choix de la filière d'élimination se fait selon les caractéristiques des boues, des possibilités locales d'éliminations et des considérations technico-économiques (économie d'énergie, fiabilité des opérations unitaires de la chaîne de traitement, facilité et souplesse d'exploitation). Par ailleurs, il ne faut pas minimiser ou ignorer les barrières écologiques et psychologiques rendant un projet techniquement et économiquement viable, obsolète. La filière d'élimination retenue devra ainsi répondre aux exigences de la réglementation et à la préservation de l'environnement [Boeglin J-C., 2005]. De plus, économiquement, l'évacuation des boues constitue une charge d'exploitation importante [Koller E., 2004].

I.6.2.1 Les filières non ou mal adaptées de valorisation des BHM

La valorisation agricole et l'incinération sont des filières, respectivement non et mal adaptées dans le cas des BHM.

Pour l'environnement, l'utilisation agricole, sous réserve d'être raisonnée, est la plus satisfaisante. Néanmoins, la valorisation agricole applicable pour certaines boues (organiques) industrielles issues de la papeterie et de l'agroalimentaire, n'est pas envisageable pour des BHM, attendu qu'elles contiennent des métaux lourds sous forme d'hydroxydes, à défaut d'éléments intéressants pour les cultures [Boeglin J-C., 2005], [Koller E., 2004], [Rigaud J., 1998].

Pour la valorisation par incinération, co-incinération, deux arguments défavorables peuvent être avancés pour l'application de cette technique aux boues d'hydroxydes

métalliques : la présence d'eau associée à des éléments minéraux et métalliques ainsi que l'absence de matière organique confèrent un pouvoir calorifique faible à ces déchets. Néanmoins, quelques boues d'hydroxydes de fer et d'aluminium respectivement ont fait l'objet d'une valorisation comme combustibles d'appoints dans des fours cimentiers.

Ainsi, la co-incinération des BHM de fer, en cimenterie permet un gain énergétique. En effet, le fer joue un rôle de fondant permettant de diminuer la température du four [Rigaud J., 1998].

Le principal intérêt d'utiliser des boues comme combustible dans les fours de cimenterie réside dans l'incorporation des cendres au clinker [Koller E., 2004]. L'ajout des boues à 92 % de siccité après séchage, dans les fours cimentiers se fait à dose homéopathique de 0,5 à 1% par rapport au clinker et la présence d'autres éléments métalliques que ceux précités, comme le nickel peut interdire cette technique de valorisation [Koller E., 2004], [Rigaud J., 1998].

I.6.2.2 Les filières émergentes de valorisation des BHM

Des techniques de valorisation en pyrométallurgie ou hydrométallurgie sont en cours de développement pour des boues de traitement de surfaces polymétalliques. A l'origine, ces deux types de procédés ont été développés pour le recyclage interne des poussières d'aciérie et notamment pour la valorisation du zinc qu'elles contiennent. Ce métal est extrait sous forme de poudre par électrolyse et il est valorisable entre autre dans les peintures anticorrosion.

L'application des procédés hydrométallurgiques aux BHM est plus récente et des travaux se font aux USA, en Allemagne et en France. Le procédé se déroule en deux temps : la dissolution de la boue en milieu acide ou basique selon les procédés existants est suivi de la séparation des métaux présents selon diverses techniques d'électrodéposition seules ou précédées d'une extraction par solvants, de cémentation[20]. Les techniques employées s'inspirent directement de celles utilisées à l'origine en sidérurgie.

Des boues comportant des hydroxydes métalliques de cuivre, cadmium, nickel, zinc et plomb ont fait l'objet d'une valorisation hydrométallurgique.

Quant à une valorisation en pyrométallurgie, des applications ont été développées aux USA, où des aciers inoxydables sont élaborés à partir de boues d'hydroxydes ou de rejets aqueux contenant du chrome, du fer et du nickel. En France, ces procédés sont en cours de développement pour obtenir des alliages de fonderie.

En outre l'hydro- et la pyrométallurgie pourraient être appliquées aux BHM, mais ces deux techniques restent encore au stade du développement et elles ne suffiront pas à absorber l'ensemble du flux.

[20] La cémentation se base sur une réaction d'oxydoréduction entre les ions métalliques dissouts et un métal réducteur c'est-à-dire avec un potentiel redox plus faible. Le fer sous la forme d'une phase solide percolante joue souvent le rôle de réducteur. Il y a oxydation du fer et réduction des ions métalliques.

Les filières de valorisation des BHM actuelles sont rares ou en cours de développement ce qui justifie la place importante que prennent les centres de stockage à l'issue du traitement de la boue.

I.6.2.3 La filière classique d'élimination des BHM

Comme le montrent les données relatives au traitement de surfaces du *Tableau I-14*, extraites de l'étude de l'Agence de l'eau Rhin-Meuse portant entre autre sur la destination finale des boues industrielles, la mise en centre de stockage reste la première destination des boues d'hydroxydes métalliques. A contrario, pour l'ensemble des boues industrielles, l'incinération et le recyclage agricole sont les plus importantes (en tonnes de matières sèches).

Tableau I-14 : Evolution entre 1997 à 2000 de la destination des boues de traitement de surfaces, en tonnes de matière sèche [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 2002]

Année	Autres	CET classe I	CET classe II	Incinération hors site	Incinération sur site	Recyclage agricole	Valorisation
2000	4,31	2073	376,8	532	8,3	9,6	1236,1
1999		3171,1	198,4	57,3		9,6	442,3
1998		3656,4	4,7	75,6		12,9	139,5
1997		3038,2		213,5		39,1	6,4

La valorisation et la mise en décharge de classe I représentent les deux premières filières d'élimination pour les industries utilisant un procédé d'épuration physico-chimique. Les stations de détoxication acheminent en majorité leurs boues en décharge de classe I.

Néanmoins, l'observation est faite que la quantité de boues mise en décharge (en tonnes de MS) diminue entre 1999 et 2000 alors qu'elle est relativement stable les années précédentes. Cette diminution est peut être à mettre en relation avec l'augmentation des autres filières telles l'augmentation de l'incinération et surtout de la valorisation.

En outre, d'après l' étude de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, « Boues Industrielles Quantité et destination Synthèse 1997-2000 » le traitement de surfaces est responsable de la quantité de boues mise en CET I, la plus importante par rapport aux autres activités génératrices de boues prises en compte (matériaux, sidérurgie, agro-alimentaire, textile, chimie, papier, cuivre, divers : lavage, énergie) [Agence de l'eau Rhin-Meuse, 2002].

Les espaces de stockage de plus en plus limités, le risque de contamination des sites et l'existence des lixiviats sont autant d'éléments qui justifient le traitement des boues avant leur exutoire final [Portalez C., 2003]. Les boues d'hydroxydes métalliques déshydratées et stabilisées, assimilées à des déchets dangereux, sont alors acceptées en CSDU, anciennement CET 1.

Les centres de stockage de classe 1 offrent des garanties d'étanchéité vis à vis des nappes phréatiques, de par leur conception, caractérisée d'une part par le confinement des déchets dans des alvéoles étanches et recouvertes de terre

végétale et d'autre part, par la présence d'un ensemble drain/géotextile/ géomembrane et d'un système de récupération des lixiviats. Les risques pour l'environnement sont ainsi minimisés. Ces prescriptions techniques sont mentionnées en annexe I de l'arrêté du 30 décembre 2002 relatif aux déchets dangereux.

A ces caractéristiques propres au site d'accueil, visant le respect de l'environnement, il faut ajouter les dispositions prises vis à vis des déchets accueillis, soit la stabilisation/solidification des boues. Néanmoins ce procédé a ses limites attendu qu'il condamne de façon définitive des surfaces de sols étendues. De plus les risques de lixiviation par les eaux de ruissellement ne sont pas totalement exclus [Koller E., 2004].

De ce fait, les coûts d'admission en centre de stockage sont relativement élevés (168 €/t de déchets stabilisés en 2000, dont 18,3 €/t pour la TGAP[21]). Le calcul de ces coûts à la tonne déposée d'une part, et les exigences de la réglementation d'autre part justifient la mise en œuvre de traitements préalables de déshydratation/stabilisation [Boeglin J-C., 2005].

L'enjeu environnemental dans la recherche d'une amélioration quant au devenir des boues revêt alors une dimension économique essentielle.

A l'exception des boues contenant de l'aluminium, pour lesquelles une filière se développe comme combustibles en four cimentier, les BHM, de façon générale sont envoyées en CSDU, après épaississement, déshydratation et séchage, leurs caractéristiques étant incompatibles avec une valorisation agricole ou en incinération.

Néanmoins, malgré des traitements préalables sur les boues et l'existence de dispositifs particuliers de protection de l'environnement, dans ces centres de stockage, les risques de lixiviation sont minimisés mais pas inexistants.

Il est alors intéressant de développer un traitement complémentaire, avec l'élaboration de structures particulières HDL stables chimiquement (hors conditions extrêmes) comme piégeurs de polluants et notamment de chrome^{VI}, contenu dans les effluents de traitement de surfaces (partie IV).

En outre, ces travaux de valorisation des boues ainsi que ceux d'établissement des modèles bénéficient d'un partenariat industriel avec la Société Forézienne de Traitement de Surfaces, dont il est utile de présenter quelques éléments relatifs notamment au traitement des effluents et des boues obtenues.

[21] Taxe Générale sur les activités polluantes

I.7 Partenaire industriel

I.7.1 Présentation de SFTS

La Société Forézienne de Traitements de Surfaces ou SFTS, partenaire ce cette étude, a été créée en 1980, au sein d'une zone industrielle. Elle dispose de 3500m^2 couverts suite à sa dernière extension en 1996. Les activités de SFTS couvrent des secteurs variés comme : l'équipement des collectivités, le domaine médical (lits, ...), l'électronique, la mécanique, les loisirs, la publicité, l'outillage, la manutention, l'automobile, le bâtiment.

La préservation de l'environnement entre dans les préoccupations de l'entreprise. En outre, la station d'épuration a subit des modifications : l'industriel en a profité pour remplacer le précipitant utilisé : la chaux par de la soude. Il entendait ainsi remédier au colmatage de la tuyauterie et des systèmes de filtration, suite à la formation de carbonate de calcium. De plus, les installations d'épuration comptent deux ouvrages, un pour traiter le chrome et un pour les autres métaux.

Comme le demande la réglementation (§I.3), la station de détoxication est en auto-contrôle continu. Des analyses journalières pour le suivi des bains et de la station d'épuration sont effectuées dans un laboratoire au sein de l'installation. Le dispositif mis en place permet un traitement contrôlé des effluents industriels et le respect des normes de rejets en vigueur.
SFTS est spécialisée dans le revêtement électrolytique dit "bain mort" sur cadre : nickelage, chromage, zingage, argenture, chrome noir.

La partie production comprend ainsi :

- 4 chaînes automatiques
  - nickel chrome (bi-nickel + chrome et nickel + chrome satin)
  - zingage grand volume (finition bleue bichromatée, noire)
  - zingage particulièrement adapté au cahier des charges de l'automobile (zinc-fer-noir, zingage alcalin sans cyanure, finition bleue bichromatée)
  - tonneau et bain mort (argenture et étamage)
- 1 atelier manuel : argent, chrome noir et satin et nickel [SFTS, 2006].

Dans le cadre de notre partenariat, SFTS apporte son expérience dans le domaine du traitement de surfaces et permet la prise en compte du métier dans le travail de recherche. La Société Forézienne de Traitement de Surfaces fournit les échantillons d'effluents nécessaires aux expérimentations à l'échelle laboratoire puis pilote.

Par ailleurs, la société SFTS compte deux stations d'épuration. Nous souhaitons alors évaluer si la présence d'un équipement de traitement en double présente un intérêt, ou si la précipitation peut être optimisée avec une seule installation. Cela suppose de pouvoir précipiter les métaux simultanément. Cette solution permettrait de réduire les coûts d'exploitation.

I.7.2 Choix des métaux de l'étude

Les activités de notre partenaire industriel portent sur le zinc, le nickel et le chrome. Ces métaux sont très répandus en traitement de surfaces (§I.2.3.1).

Actuellement, dans cette activité, une orientation est souhaitée au niveau réglementaire, vers de nouveaux traitements en substitution du chrome dans les bains de décapage et d'anodisation, notamment vis à vis des problèmes d'environnement lié au chrome^{VI}. Mais, la réalité de terrain met en évidence une utilisation quasi exclusive du chrome et une certaine réticence des traiteurs de surfaces à des solutions alternatives [ENSMSE, 2004a], [ENSMSE, 2004b]. Il est en outre, pertinent d'inclure le chrome dans les mélanges métalliques étudiés, vu son occurrence dans les rejets et son impact potentiel sur l'environnement. Les solutions bimétalliques servant à l'élaboration des modèles sont donc constituées de l'association de zinc, de nickel et de chrome.

Il est intéressant d'aborder quelques éléments sur le traitement des effluents au sein de SFTS et sur les boues produites en particulier.

I.7.3 Traitement des effluents SFTS

La station d'épuration de SFTS est particulière dans le sens où deux filières parallèles y arrivent séparément : la décyanuration et la déchromatation. L'origine de ce dispositif est historique et résulte de l'existence d'une station d'épuration avant même la reprise du site par SFTS. Comme nous le verrons ultérieurement cette configuration particulière a due être prise en compte lors de l'échantillonnage des effluents industriels.

Par ailleurs, la quantité de boues produites annuellement par SFTS, à l'issue du traitement des effluents est importante. Le *Tableau I-15* présente le tonnage et la siccité des boues produites par l'entreprise entre 2002 et 2004.

Tableau I-15 : Tonnage et siccité des boues produites par SFTS

Année	2004	2003	2002
Boues produites (t)	42,54	38,52	68
Siccité (%)	20,18	20,18	25

Sur le plan financier, en 2003, le coût global de la station d'épuration toutes chaînes confondues s'élève à 24 248 €, dont 7 164 € pour l'élimination de 39 tonnes de BHM, envoyées en CSDUS [Laforest V., 2005].

L'enjeu de la mise en œuvre d'une technique de valorisation des boues pour l'entreprise SFTS revêt alors un intérêt économique important. L'objectif est ainsi de réduire l'étape de traitement, d'économiser des réactifs (suppression de l'étape de déchromatation), et d'élaborer un matériau spécifique et « innovant » par ses propriétés d'adsorption notamment.

Au cours de la phase exploratrice de ce travail (partie IV) portant sur la valorisation des boues d'hydroxydes formées en traitement de surfaces, nous avons ainsi porté notre réflexion sur une solution complémentaire voire alternative au traitement actuel d'élimination des chromates effectué par SFTS.

I.8 Conclusion

Le traitement de surfaces est une actvitité de sous-traitance, sollicitée par la quasi-totalité des secteurs industriels. Cette activité est à l'origine d'une pollution importante, avec notamment la production de métaux (zinc, nickel, chrome) nécessitant d'être éliminés des effluents, du fait de leur toxicité, avant rejet dans le milieu récepteur. La précipitation par la soude donne globalement des résultats satisfaisants en industrie. Mais les travaux existants portent davantage sur les métaux seuls en solution, alors que les effluents sont complexes et contiennent des mélanges métalliques. En présence de plusieurs métaux, la précipitation n'est pas toujours optimisée. L'utilisation d'autres précipitants que la soude ou la chaux est souvent limitée pour des raisons de coûts.

En outre, les modifications à apporter pour satisfaire sans cesse aux exigences d'une réglementation en constante évolution, en témoigne l'arrêté du 30 juin 2006 (incluant les MTD), demandent souvent un investissement important, difficile à supporter pour des entreprises petites à moyennes. Le respect des normes est un des facteurs de dégradation des marges de l'activité, déjà plutôt réduites. Il est, de plus, difficile de répercuter les coûts en faveur de l'environnement sur les donneurs d'ordre.

Dans ce contexte, nous avons donc cherché à optimiser la précipitation par la soude. L'amélioration de ce procédé déjà existant et largement utilisé dans les ateliers de traitement de surfaces, entrainera un coût limité pour les industriels.

Nous allons maintenant aborder les étapes de la démarche mise en œuvre et les outils utilisés.

II Démarche mise en œuvre et outils sélectionnés

Le contexte actuel de l'épuration des effluents issus des activités de traitement de surfaces justifie de s'intéresser à l'influence du milieu réactionnel sur la précipitation. Il s'agit d'établir une relation entre des facteurs opératoires choisis et la quantité en métal précipité. La recherche des conditions optimales de précipitation suppose alors la mise en œuvre d'une méthodologie rigoureuse avec une planification des essais expérimentaux. Une fois la problématique et les objectifs définis, il sera montré l'intérêt de l'utilisation d'un outil statistique particulier : les plans d'expériences.

Par ailleurs pour éviter une écriture trop lourde, nous utiliserons le terme de « métal » pour signifier rigoureusement un « ion métallique ». En ce sens, les termes « nickel et zinc » désignent la forme divalente de ces deux métaux.

II.1 Problématique et approche mise en œuvre

Comme il a été développé dans la partie I, les activités de traitement de surfaces ont la particularité d'utiliser en général des réactifs toxiques pour permettre d'obtenir les propriétés de surface requises, parmi lesquels des métaux lourds comme le nickel, le zinc et le chrome. Ces éléments se retrouvent au sein des effluents industriels dont ils doivent être éliminés le plus souvent par précipitation, avant rejet. Selon certains industriels du traitement de surfaces, même si elle est très couramment utilisée et parfaitement connue, la précipitation à la soude en milieu industriel mériterait d'être mieux maîtrisée pour être utilisée plus efficacement (adaptabilité en fonction de la nature des effluents à traiter, meilleurs rendements de précipitation, diminution des coûts).

Actuellement, la régulation lors de la précipitation est basée d'une part sur l'expérience et sur le savoir-faire du personnel et d'autre part sur le suivi du paramètre pH (panneaux de contrôle et sondes).

Concrètement, nos travaux de recherche visent à élaborer un outil d'aide à la décision à destination des traiteurs de surfaces. Cet outil a pour finalité d'améliorer la précipitation et l'élimination des métaux lourds présents dans les effluents des ateliers de traitement de surfaces, en agissant sur l'efficacité de la précipitation. Elle est évaluée à partir du rendement de précipitation T (ou rendement de métal précipité).

Cette grandeur sans unité est définie comme la différence entre les concentrations métalliques, initiale et résiduelle (après précipitation et centrifugation), toutes deux mesurées, divisée par la concentration initiale. T s'écrit alors selon l'*Equation II-1*.

$$T = \frac{[métal]_i - [métal]_r}{[métal]_i}$$

Avec
T , le rendement de précipitation (sans unité)
$[métal]_i$ la concentration métallique initiale (mg/L)
$[métal]_r$ la concentration métallique résiduelle (mg/L), mesurées par ICP

Équation II-1 : Définition du rendement de précipitation

Notre outil d'aide à la décision à destination des traiteurs de surfaces a une double utilisation :

- connaître la concentration résiduelle en métaux dans les rejets et donc le rendement de métal précipité, en fonction des conditions opératoires,

- choisir les paramètres de précipitation adaptés pour atteindre une concentration résiduelle métallique donnée, répondant aux exigences de la législation actuelle et prenant en compte une évolution vers des limites de rejets plus strictes.

L'optimisation de l'étape de précipitation est à rattacher à une problématique de type surfaces de réponse et revêt un objectif à trois niveaux :

- **explicatif** : pour comprendre le lien entre les conditions opératoires représentées par les facteurs sélectionnés et le rendement de métal précipité.
  Le modèle recherché doit être le plus juste possible c'est-à-dire représenter au mieux le processus de précipitation. Néanmoins, nous avons limité la complexité du modèle pour qu'il reste utilisable.

- **prévisionnel** : le modèle doit permettre d'estimer la réponse (concentration métallique précipitée) sur l'ensemble du domaine expérimental pour d'autres combinaisons de facteurs que celles ayant servi à sa construction.

- **d'optimisation** : le modèle vise à connaître les jeux de valeurs des facteurs qui optimisent la réponse en maximisant le rendement de précipitation.

En outre, notre étape de précipitation peut être assimilée à un processus de type « boite noire », dans la mesure où nous ne connaissons pas le fonctionnement interne de notre système, reliant les entrées aux sorties.

Par analogie avec la définition empruntée au domaine informatique, nous définirons en effet la notion de boite noire comme : « un dispositif, un objet ou un système considérés uniquement des points de vue des caractéristiques de ses entrées et sorties» [Wikipedia, 2006].

Par ailleurs, comme le montre la *Figure II-1*, deux options existent pour atteindre les trois objectifs précités :

- (1) la réalisation d'expériences successives sur l'ensemble du domaine expérimental,

- (2) la modélisation de l'étape de précipitation

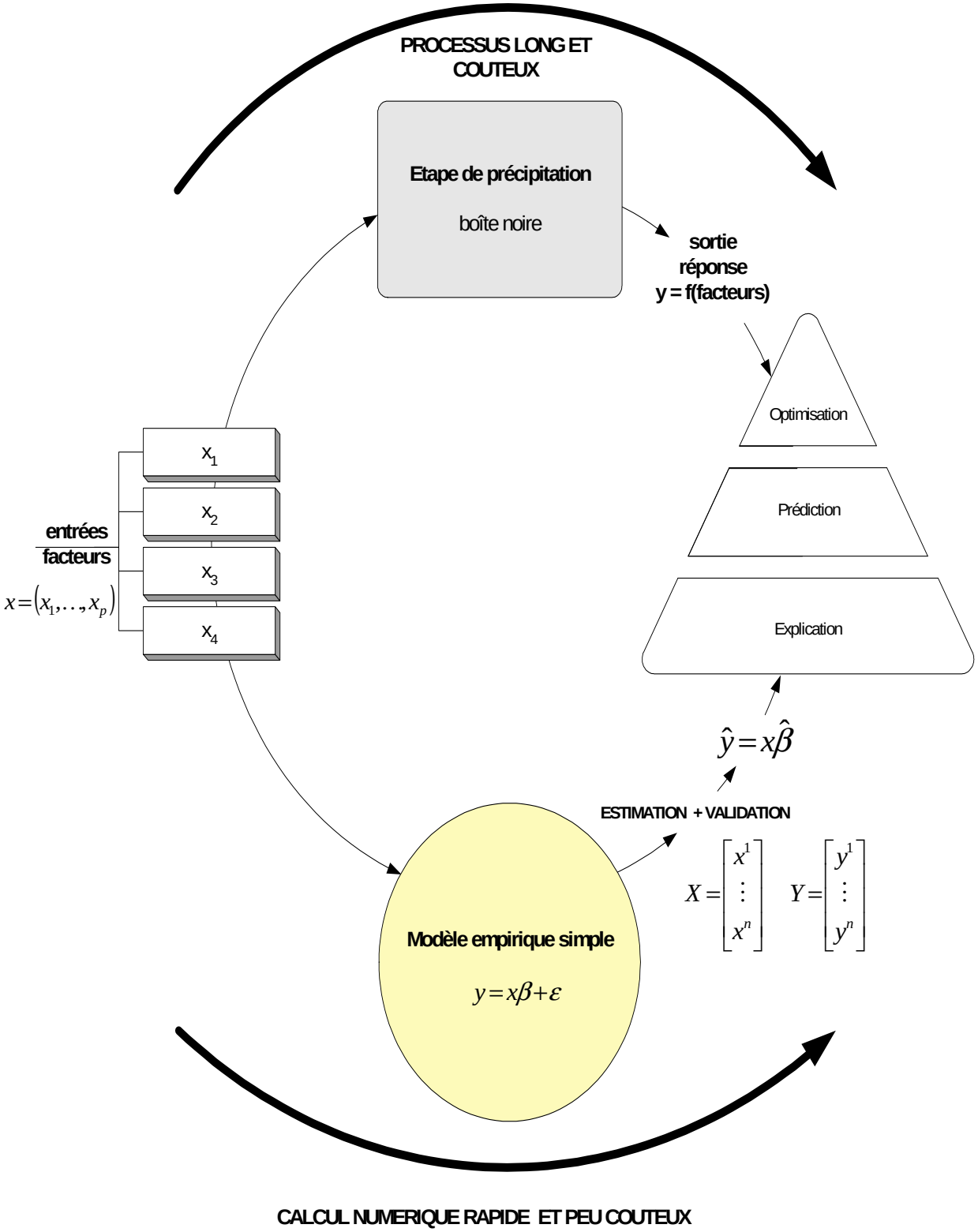


Figure II-1 : Approche proposée vis à vis de la problématique [Helbert C., 2004

(1) Chaque réalisation d'une expérience du domaine d'étude, visant à caractériser notre boite noire est assimilable à un processus long et coûteux. La relation liant les entrées aux sorties est compliquée et inconnue.

L'expérience à réaliser est en fait définie à partir du résultat de la précédente. L'utilisation d'algorithmes doit permettre de converger vers l'optimum recherché, par des redirections successives des essais, selon les résultats obtenus. Cette démarche est la meilleure, car elle permet une très bonne couverture du domaine étudié.

(2) Mais, sa mise en œuvre est impossible car trop coûteuse au niveau expérimental, en termes de temps et de réactifs (de l'ordre de 1000 expériences nécessaires). Nous recourons par conséquent, à la seconde approche de la *Figure II-1*, numérique, rapide et peu coûteuse. Il s'agit de proposer une équation entre les entrées et les sorties et d'en évaluer les coefficients.

La réalisation d'expériences, comme pour la première démarche, mais en nombre beaucoup plus restreint, est nécessaire pour recueillir des données expérimentales et ainsi estimer et valider cette relation. Nous ne réalisons ainsi qu'un nombre limité d'expériences, stratégiquementchoisies comme représentatives du domaine étudié.
L'ajustement du modèle (explicatif) permettra alors de connaître le lien explicite entre les entrées et les sorties du processus, inconnu quand il s'agissait d'un phénomène de boite noire.

Ce modèle empirique est par ailleurs déterminé à partir des résultats obtenus à l'issu des réactions de précipitation. La modélisation va permettre de passer d'un phénomène complexe de type boite noire, à la connaissance du lien, clairement établi, entre les entrées et les sorties de l'étape de précipitation.

Comme il a été précisé dans la partie I, l'étude porte sur les trois métaux : nickel, zinc et chrome^{III}. Des solutions synthétiques bimétalliques sont étudiées à l'échelle laboratoire pour élaborer les modèles, puis une étape pilote permettra de les valider à l'aide de solutions synthétiques.

L'objectif est alors de construire un modèle mathématique simple, paramétré, empirique et facilement utilisable qui donne une relation entre la réponse en terme de rendement de précipitation et les facteurs opératoires sélectionnés, sur l'ensemble d'un domaine expérimental préalablement délimité.

Pour notre étude, la notion de modèle est associée à une représentation schématique d'un processus. La modélisation est alors l'ensemble des procédures permettant d'obtenir un modèle [Bibliorom Larousse 2.0, 1996].

Ce modèle permettra l'optimisation de l'étape de précipitation, dans une optique de diminution de la pollution dans les rejets mais aussi de maîtrise des coûts. Nous cherchons ainsi à minimiser la concentration résiduelle en métal dans les effluents, en sortie de station d'épuration à travers une estimation et une maximisation du rendement de précipitation.

II.2 Moyens pour atteindre les objectifs fixés

Pour atteindre les objectifs définis au §II.1, il va s'agir d'élaborer un modèle à partir des résultats des essais expérimentaux.

II.2.1 Proposition d'un modèle prévisionnel

II.2.1.1 Etablissement du modèle

a - Contexte

Comme nous le verrons dans la partie III dans le cadre de ce travail de thèse de doctorat, les plans d'expériences permettent d'adopter une stratégie d'expérimentation minimisant le nombre de manipulations et adaptée au but recherché d'optimisation de l'étape de précipitation.

Aucun élément de nos recherches bibliographiques ne permet d'émettre une hypothèse de l'influence des conditions opératoires sur le rendement de la précipitation.

Nous avons posé comme postulat de base que le phénomène chimique de précipitation des métaux lourds par la soude peut être approché par une fonction polynomiale du second degré sur les facteurs physiques d'entrée, en les identifiant soigneusement et en restreignant leurs plages de variation. Ceci permet de prendre en compte un effet simple, mais aussi celui du facteur au carré.

Cette fonction devrait suffire à illustrer le phénomène, dans l'optique d'en optimiser le rendement (amélioration de la précipitation).
La méthode statistique utilisée pour établir le modèle est la régression linéaire multiple. Le modèle utilisé est qualifié de « Modèle Linéaire Généralisé ». Il lie la réponse quantitative constituée par le rendement de métal précipité, aux facteurs physiques d'entrée, également quantitatifs, par le biais d'une fonction linéaire par rapport à ses coefficients [Benoist D. et al, 1994].

b - Choix des paramètres pertinents [Tatangelo A. et al, 2004]

Selon Baltpurvins et al les paramètres de précipitation les plus pertinents sont : le pH, la température, le temps de réaction, la proportion du précipitant [Baltpurvins B. et al., 1996]. En milieu industriel, la température et le temps de réaction sont peu variables ; ils valent respectivement autour de 13-14°C [Thomas L., 2004] et de quatre minutes. Comme il é été vu au §I.5.1, la précipitation est en effet un processus rapide, car l'état de sursaturation est atteint quasi instantanément. Il s'agit d'une réaction acide/base, d'où un laps de temps très réduit.

Par ailleurs, la salinité de l'eau semble avoir un impact sur la précipitation des métaux lourds. En effet, la courbe de précipitation de l'aluminium par exemple, utilisé en traitement de surfaces, diffère selon qu'il s'agisse d'eau douce ou d'une eau saumâtre [Rigaud J., 1998]. Néanmoins nous excluons ce paramètre car il

ne s'avère pas pertinent pour les métaux étudiés. Des observations en milieu industriel montrent que l'hypothèse peut être faite que la variation saisonnière de la température des effluents peut être négligée.

Il a été mis en évidence au §I.5.4 que chaque ion métallique a un pH de précipitation propre, et que des influences existent entre les cations, quand ils sont présents simultanément en solution.

Ainsi, pour notre étude, les paramètres pertinents choisis en accord avec le partenaire industriel sont : le pH, la proportion en métal, la vitesse d'agitation et le temps de maturation du précipité. Ce dernier facteur correspond au grossissement du floc.

Ce paramètre est important lors de la formation de la phase solide. Il correspond au laboratoire, au délai entre la fin de la manipulation de précipitation et la séparation des phases. La présence de cuve de stockage intermédiaire, entre chaque phase de la station d'épuration, entraîne la variation de ce délai en milieu industriel. Une partie détaillée sera consacrée à la définition des facteurs d'entrée du modèle au §II.3.2.3.

c - Principe du modèle [Tatangelo A. et al, 2004]

L'objectif est, à l'aide de quelques expériences bien choisies, d'élaborer un modèle mathématique prédictif reliant le rendement de métal précipité et les paramètres opératoires, constituant les entrées du modèle. Le principe du modèle est présenté sur *la Figure II-2*.

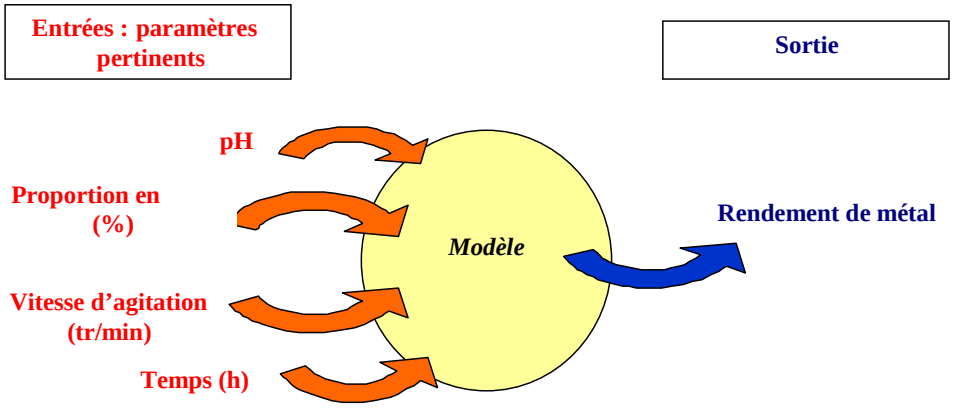


Figure II-2 : Principe du modèle

Une fois les entrées définies, nous allons chercher à mieux comprendre la relation entre elles et le rendement de précipitation obtenu à l'issue de la réaction d'élimination des métaux lourds. Typiquement, un modèle mathématique va nous permettre d'expliquer les variations de la réponse en fonction des conditions opératoires. C'est une approximation de la réalité, utilisée pour simplifier l'étude de notre système : la précipitation des métaux lourds. Ainsi, un modèle est une représentation de certains aspects de la réalité ; c'est une approximation du phénomène, mais il doit être utilisable. Le modèle a été ajusté sur un jeu d'expériences (par les moindres carrés) et diffère donc selon

les expériences choisies. Néanmoins, des manipulations de validation sont réalisées pour vérifier sa robustesse[22].

Sous réserve que le modèle est robuste, il va constituer un excellent outil pour comprendre l'impact des facteurs opératoires sur la précipitation et pour les manipuler pour obtenir une certaine quantité de métal précipité. Le mécanisme reliant les facteurs à la concentration précipitée et donc au rendement de précipitation n'est pas suffisamment bien appréhendé pour nous permettre d'établir un modèle théorique. Un modèle empirique, basé sur les résultats d'expériences, va alors constituer une approche intéressante pour voir comment les facteurs influencent la réponse.

Les modèles « locaux », établis sur des zones d'investigation étroitement définies permettent par ailleurs d'avoir plus de détails par rapport à ceux concernant de vastes zones. C'est pourquoi, il est important de spécifier prudemment les niveaux de chacun des facteurs. Selon L. Eriksson et al, un domaine expérimental limité est par essence plus homogène. Cela signifie que pour plusieurs facteurs étudiés, une réponse homogène peut exister. Cette dernière peut être correctement approchée par un simple modèle polynomial, souvent du second degré [Eriksson L. et al 2000].

d - Equation polynomiale du modèle

Dans le cas d'un métal seul en solution, l'évolution de la concentration résiduelle en métal (et donc le rendement de précipitation) en fonction du pH pourrait être approchée par une courbe décrite par une fonction quadratique (partie I).
Nous poserons l'hypothèse que pour un mélange de métaux, la fonction liant le pH et le rendement de métal précipité est aussi une équation du second ordre, attendu que nos recherches dans la littérature n'ont pas permis de recueillir d'informations précises pour le cas des mélanges métalliques.

Par ailleurs, seules les interactions d'ordre deux entre les facteurs sont prises en compte, afin que le modèle établi en un temps raisonnable reste aisément utilisable. Par la suite, suite à des contraintes sur les matrices, les termes « vitesse et temps au carré » seront retirés de l'équation.

L'*Equation II-2* du modèle s'écrit :

$$T = \beta_o + \beta_1 w + \beta_2 w^2 + \beta_3 x + \beta_4 x^2 + \beta_5 y + \beta_6 y^2 + \beta_7 z + \beta_8 z^2 + \underbrace{\beta_{1.3} wx + \beta_{1.5} wy + \beta_{1.7} wz + \beta_{3.5} xy + \beta_{3.7} xz + \beta_{5.7} yz}_{\text{Interactions entre les facteurs}} + \varepsilon$$

Avec T : rendement de métal précipité
w : pH
x : proportion en métal (% par rapport à la quantité totale en métaux)
y : vitesse d'agitation (tour/min)
z : mûrissement (h)

[22]La robustesse d'un modèle est sa faible sensibilité suite à de petites variations des facteurs expérimentaux maîtrisables. Elle donne une indication sur la fiabilité de ce modèle pour un usage normal. [Lanteri P., 2005]

et β : coefficients déterminés par régression linéaire (Matlab)
ε : terme d'erreur supposé gaussien centré de variance constante δ^2 sur tout le domaine

Equation II-2 : Ecriture générale du modèle

Le terme d'erreur ε contient deux éléments :

- le processus étudié ne donne pas deux réponses identiques pour une même combinaison de facteurs : cette variabilité intrinsèque du processus est évaluée par la variance de répétabilité (variabilité de la mesure).
- le processus ne peut pas se résumer à un modèle linéaire en les β aussi simple. Un écart existe entre le modèle et le processus étudié ; il est contenu dans le terme d'erreur.

Les termes en w, x, y et z sont les facteurs mathématiques d'entrée du modèle. Le rendement de précipitation T représente la réponse. Les termes β sont des paramètres à valeurs fixes et non pas des variables aléatoires, le modèle est alors dit à effets fixes.

Ces coefficients β sont les inconnues associées aux facteurs, le but étant de les estimer, par les résultats expérimentaux.

II.2.1.2 Représentativité du modèle

Pour reproduire fidèlement l'étape de précipitation et pour en optimiser les conditions opératoires vis à vis du rendement T, le modèle doit être représentatif d'une part des essais réalisés et d'autre part des autres points (expériences non réalisées) du domaine de validité du modèle.
La construction et l'affinage de notre modèle se fait par le calcul des coefficients β, puis par la recherche du meilleur modèle.

- Le calcul des coefficients

Les coefficients β sont estimés par une régression linéaire multiple ; leur recherche consiste à ce que les estimations du rendement de précipitation $\hat{T}$ s'ajustent au mieux sur les résultats expérimentaux (T). Dans notre cas, il s'agit du critère d'ajustement des moindres carrés qui minimise la somme des écarts au carré entre T et $\hat{T}$, aux différents points du plan d'expérience.

- La recherche du meilleur modèle

Parmi tous les facteurs et les interactions, il convient de sélectionner ceux qui expliquent le mieux le rendement de métal précipité. Il s'agit de la recherche du meilleur sous modèle, ayant le critère d'ajustement optimal [Benoist D. et al, 1994].

Dans le cadre de notre étude, à la suite de l'établissement du modèle et pour simplifier les équations, seuls sont conservés les facteurs physiques simples, carrés et les interactions de facteurs physiques, influents.

II.2.2 Mise en œuvre d'essais

Deux étapes sont envisageables :

- pour atteindre les objectifs d'optimisation de l'étape de précipitation présentés au §II.1, le premier moyen correspond aux combinaisons constitutives du plan d'expériences servant de base pour estimer le modèle. Ces différentes combinaisons forment la matrice des essais à réaliser ;

- la mise en œuvre des essais constituent le deuxième moyen. Un essai consiste en une réaction de précipitation conditionnée par une certaine configuration des paramètres d'entrée de « notre boite noire » et pour laquelle la concentration résiduelle en métal est déterminée. Une configuration particulière des paramètres d'entrée dans le plan d'expériences est appelée combinaison.

La détermination des termes du modèle empirique se fera grâce à la réalisation des essais. Le contenu et la qualité du modèle sont intimement liés aux résultats expérimentaux, attendu qu'ils servent de « matière première » à la régression linéaire.
Le nombre et la structure des essais sont garants du nombre de termes, de la forme et de la précision de l'estimation du modèle.

Pour la construction d'un modèle, l'hypothèse doit être faite qu'il en existe au moins un, illustrant « strictement » notre boite noire et ne requerrant qu'un nombre limité de termes, inférieur au nombre total d'essais possibles. Le nombre de termes du modèle définit le nombre minimal d'essais nécessaires. En effet plus le modèle à établir compte de paramètres d'entrée c'est-à-dire plus il est complexe, plus le nombre d'expériences à réaliser s'accroît.

Pour des raisons de coûts et de temps, le nombre de manipulations doit être limité. Dans le cas contraire, les conditions optimales de précipitation seraient déterminées en mettant en œuvre toutes les combinaisons possibles. Le phénomène physique serait alors particulièrement bien approché (partie supérieure de la *Figure II-1*).Néanmoins, le modèle ne serait plus utile.
La structure des essais détermine la qualité du modèle à prévoir les résultats, pour des combinaisons n'ayant pas servies à la construction du modèle. Cette structuration est transcrite au niveau du plan d'expériences.

Il s'agit d'une part de maximiser la précision des prévisions sur ces combinaisons non réalisées et d'autre part de distinguer les effets des différents paramètres d'entrée lors de l'analyse de variance, pour avoir l'influence de chaque facteur ou interaction de deux facteurs. L'atteinte de ces deux objectifs est rendue possible par la méthodologie des plans d'expériences (plans d'expériences orthogonaux pour l'étude d'impact et plans optimaux pour les surfaces de réponse) [Benoist D. et al, 1994].

II.3 Un outil statistique performant et adapté : les plans d'expériences

La planification expérimentale trouve une application dans des domaines nombreux et variés [Droesbecke F.S. 1997] , [L.Eriksson et al, 2000]. En outre, deux aspects de notre travail constituent un contexte favorable pour le recours à cet outil transversal, que sont les plans d'expériences.
Comme il a été vu au §II.1, l'étape de précipitation peut être assimilée à un « phénomène » de type boite noire. Or le contexte de l'utilisation des plans d'expériences concerne ce genre de problématique. De plus, le recours aux plans d'expériences n'est pas « une étape obligée » pour construire le modèle ; mais elle est recommandée, compte tenu, d'une part du nombre conséquent d'essais à mettre en œuvre, et d'autre part de la nécessité d'optimiser les coûts et le temps consacrés aux essais. Cet outil statistique souple et performant est de ce fait particulièrement requis pour répondre aux objectifs de notre étude et va permettre la mise en place d'une véritable stratégie d'expérimentation.

II.3.1 Mise en place d'une stratégie expérimentale

Une expérience peut être définie comme un test ou une série de tests dans lesquels les facteurs physiques d'entrée d'un procédé subissent des changements résolus[23], de telle sorte que les causes de ces modifications peuvent être observées et identifiées, au niveau de la réponse de sortie [Droesbecke F.S. 1997], [Montgomery, 1996]. En toute rigueur, une expérience doit faire l'objet d'une planification précise, se formalisant en un plan d'expériences [Benoist D. et al 1994].

La démarche de mise en œuvre des plans d'expériences peut être découpée en plusieurs étapes : la formalisation du problème, le choix et la construction du plan, la réalisation des essais, l'analyse des résultats et enfin leur interprétation et validation (vérification de la cohérence des conclusions, essais de confirmation).

Le synoptique de la *Figure II-3* présente la méthodologie utilisée, sur la base de ces différentes phases de mise en œuvre du plan d'expériences réalisé. Ces phases vont servir d'articulation pour la suite de cette deuxième grande partie et de l'ensemble du manuscript.

Comme le montre la *Figure II-3*, le plan d'expériences doit contenir un certain nombre d'éléments : la problématique et les objectifs, les réponses, les entrées, l'unité et le dispositif expérimental, le protocole expérimental et l'analyse des résultats. Les quatre premiers éléments peuvent être regroupés au sein de la première étape de construction des plans d'expériences : la phase de formalisation [Benoist D. et al 1994].

[23] non aléatoires

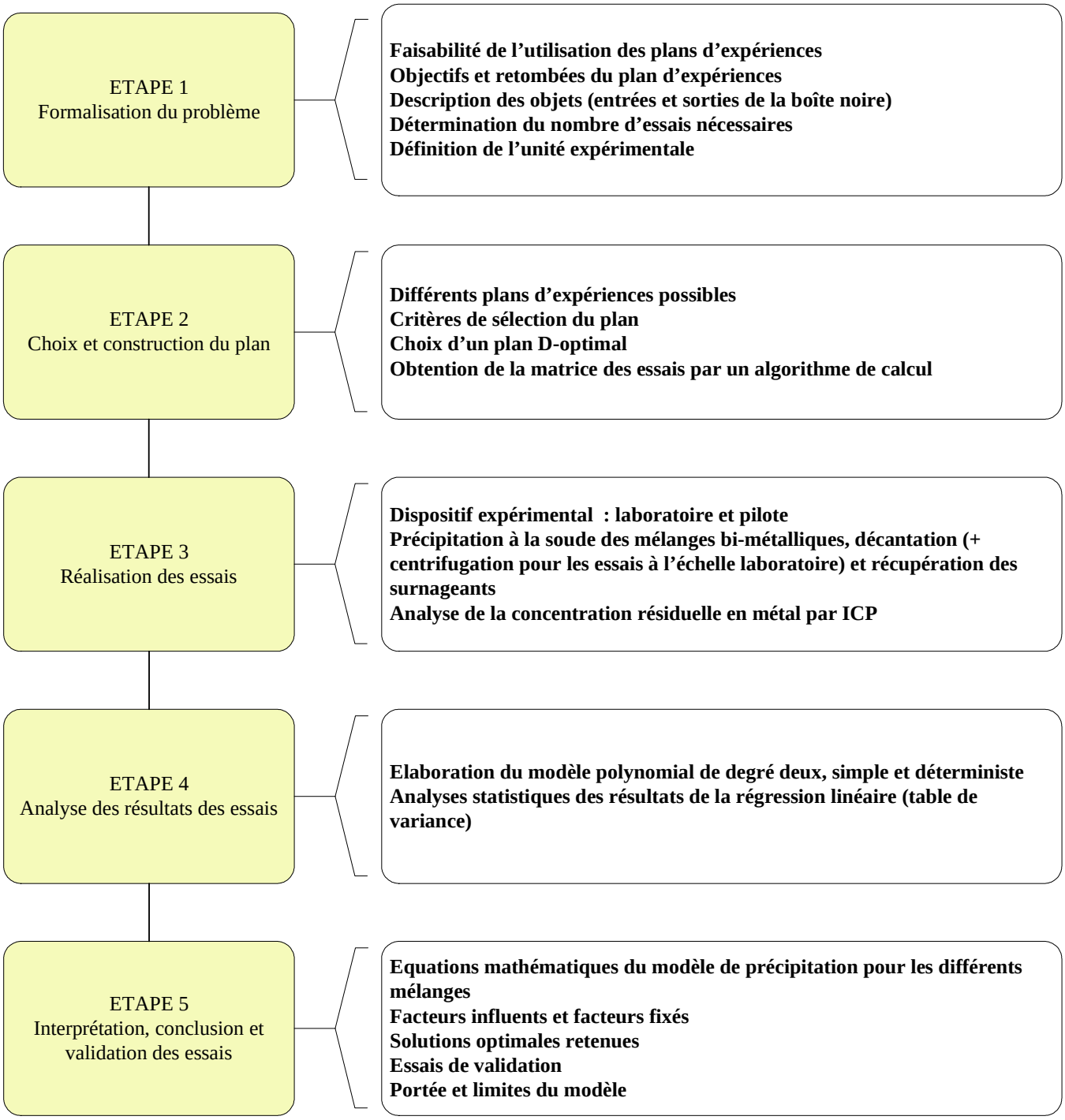


Figure II-3 : Les différentes étapes des plans d'expériences, comme trame de fond de la méthodologie déployée

II.3.2 Formalisation du problème et définition des composantes du plan d'expériences

La formalisation du problème constitue la première étape du plan d'expériences. Formaliser correctement le problème expérimental, c'est poser les questions pertinentes auxquelles devra répondre le plan. Cette étape est cruciale, attendu

qu'avec des questions incomplètes ou imprécises, les réponses du plan seraient insatisfaisantes. La démarche des plans d'expériences peut être considérée comme plus rigoureuse que l'approche empirique « classique », qui vise à répondre aux objectifs en utilisant uniquement l'expérience (partie supérieure de la *Figure II-1*). En effet, dans cette démarche, la préférence d'un essai, laissé au choix de l'expérimentateur, est conditionnée par les résultats des essais précédents. L'ensemble du domaine expérimental peut difficilement être couvert par cette méthode empirique [Benoist D. et al 1994].

La formalisation du problème expérimental revêt un double objectif de description du problème et de faisabilité ou non des plans d'expériences. Il s'agit d'une description des objectifs du plan d'expériences, des entrées (facteurs pertinents) et sorties (réponses) de la boite noire représentant notre phénomène ainsi que la prise en compte des aspects statistiques sous-jacents (variabilité de la réponse).

La décision finale de mettre en œuvre un plan d'expériences va être subordonnée aux éléments suivants : facteurs maîtrisables, respect des contraintes pratiques et conditions d'application.
L'étape de formalisation doit déboucher sur un compromis entre le nombre d'expériences et le nombre de facteurs à étudier. Si le nombre de manipulations évaluées lors de cette étape est trop important, il faut réduire le plan ou les exigences de la formalisation (facteurs et/ou niveaux en nombre trop important).

Pour aboutir à ce compromis, la formalisation cherche à décrire notre boîte noire, en répondant à un certain nombre de questions relatives à :

- la définition du problème :
  - quel phénomène ?
  - comment l'étudier ?
  - quels enjeux ?
  - quels objectifs ?

- la définition des réponses : quelle variable pertinente pour refléter le phénomène ?

- la description des causes possibles : quels facteurs et quelles interactions pourraient modifier la réponse ?

- l'évaluation des contraintes et des limites de l'étude :
  - quel délai ?
  - quel personnel ?
  - quel budget ?

Toutes les réponses à ces questions peuvent mener à revoir la formalisation.

Les principaux éléments précités c'est-à-dire la détermination du problème, des facteurs physiques d'entrée et de sortie sont détaillés dans les paragraphes suivants.

II.3.2.1 Définition du problème, de l'objectif et stratégie d'expérimentation : synthèse

La définition du problème, des objectifs et de la stratégie d'essai est le premier élément de l'étape de formalisation.
La définition de la problématique et des objectifs a déjà été faite au §II.1, mais il est utile de les récapituler à l'aide de deux fiches de synthèse présentées sur les *Figures II-4 et II-5*.

La phase expérimentale vise d'une part à étudier les principaux facteurs pouvant influencer la précipitation des métaux lourds et d'autre part à déterminer les conditions optimales de cette précipitation, dans des conditions de laboratoire puis à l'échelle pilote.

Trois types de mélanges bimétalliques sont concernés (Zn^{2+}/Cr^{3+}, Ni^{2+}/Cr^{3+} et Zn^{2+}/Ni^{2+}).

DEFINITION DE LA PROBLEMATIQUE
Description de la situation Demande des traiteurs de surface pour une utilisation plus efficace de la soude lors de la précipitation des métaux lourds.
Description des faits constatés et enjeux La régulation de la précipitation par la soude est basée sur un savoir-faire. Les enjeux sont environnementaux et économiques avec respectivement une amélioration des rejets par rapport aux seuils réglementaires et des quantités de soude plus en adéquation avec les besoins de la réaction chimique.
Personnes ou services concernées par la situation Personnel affecté à la station d'épuration.
Résultats de travaux antérieurs sur la problématique Lorsqu'un métal est seul en solution, des courbes d'évolution de sa quantité en fonction du pH existent. Mais il n'y a que très peu de travaux sur les métaux en mélange, les interactions et les synergies possibles.

Figure II-4 : Fiche de définition de la problématique

DESCRIPTION DE L'OBJECTIF

Optimisation des conditions opératoires pour améliorer la précipitation du zinc, du nickel et du chrome en mélange

Types d'objectif

Trois types d'objectif sont combinés dans cette étude :

- Identification et hiérarchisation des actions (facteurs + interactions)
- Prévision de la réponse (ajustement d'un modèle de régression « prévisionnel »
- Optimisation de la précipitation

Notre travail vise à améliorer l'élimination des métaux lourds en terme de maximisation du rendement de la précipitation.

Résultats attendus du plan

Modéliser et maximiser la concentration précipitée et donc le rendement de précipitation, en fonction des paramètres opératoires considérés comme influents.

Contribution des résultats pour la résolution du problème

Utilisation du modèle pour connaître :

- la concentration précipitée (ou résiduelle) pour des valeurs connues des conditions opératoires,
- le réglage des paramètres opératoires pour obtenir une concentration résiduelle déterminée ou un rendement de précipitation donné.

Figure II-5 : Fiche de description de l'objectif

Enfin la stratégie des essais de notre étude est basée sur un emboîtement d'échelles schématisées sur la *Figure II-6*. Notre recherche concerne les séquences 1 et 2.

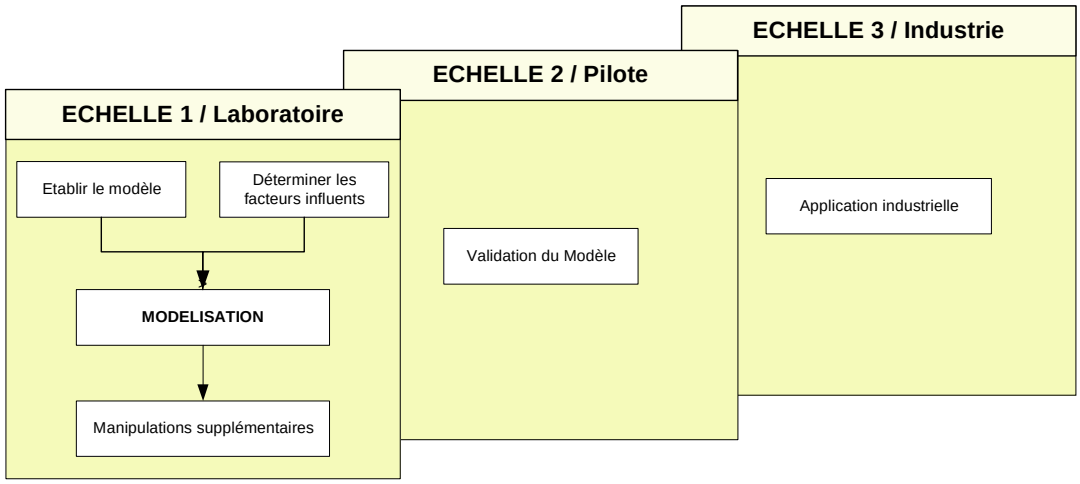


Figure II-6 : Stratégie d'expérimentation

II.3.2.2 Les sorties de la boite noire : les réponses

a - Définition et qualités de la réponse

Nous allons tout d'abord revenir sur la « boite noire » qui nous a servi à représenter l'étape de précipitation que nous cherchons à modéliser, en en développant chacune des composantes.

Outre la définition de la problématique, des objectifs et de la stratégie, l'étape de formalisation va nous permettre de définir la réponse de la boîte noire qui quantifie les performances de l'étape de précipitation. Cette réponse doit être pertinente par rapport à l'objectif de cette étude, de préférence quantitative et continue, attendu que des hypothèses sont faites sur les propriétés statistiques de cette réponse et enfin peu dispersée. Nous avons alors choisi une réponse respectant ces caractéristiques.

Les réponses qualitatives présentent ainsi certains inconvénients : en effet d'une part leur traitement par régression (la régression multiple classique concerne des facteurs mathématiques continus.) et leur interprétation sont plus délicates et d'autre part les réponses qualitatives sont gourmandes en nombre d'essais et de répétitions. Si cela est nécessaire, la réponse qualitative est transformée en une réponse quantitative. Nous avons opté pour une réponse quantitative.

Une forte dispersion de la réponse risque de masquer l'influence des facteurs et ainsi de compliquer l'interprétation des résultats. Plus d'essais sont alors nécessaires et l'erreur de répétabilité due à la dispersion doit être évaluée. La dispersion de l'erreur est mesurée par l'écart-type de l'erreur de répétabilité notée σ_{rep}. Elle quantifie les variations moyennes de la réponse entre des répétitions de combinaisons identiques.

Dans notre étude, l'évaluation de la qualité de la précipitation se fait alors par l'analyse de la concentration résiduelle en métaux après la réaction chimique. Les solutions métalliques à précipiter sont préparées par pesée de sels de zinc, nickel et chrome cristallisés. Or compte tenu du nombre de manipulations et de la durée de la phase expérimentale, toutes les solutions ne sont pas faites à partir d'une pesée unique. Aussi pour que les différences de concentrations résiduelles en métaux soient imputables aux paramètres opératoires retenus et non à une variation de la concentration initiale des solutions (incertitudes de pesées, de verrerie), une mesure de la concentration initiale des solutions utilisées est effectuée.
Ainsi, la réponse ou variable observée correspond au rendement de précipitation.

b - Hypothèse statistique sur la réponse

La réponse est la somme d'un terme fixe, fonction des facteurs mathématiques explicatifs et d'un terme d'erreur noté ε dans l'Equation II-2. ε est une variable normale de moyenne nulle et d'écart-type constant.

Pratiquement, un écart-type constant des termes d'erreur est difficile à obtenir. Nous avons ainsi essayé de réaliser les expériences indépendamment les unes des autres pour pouvoir faire une analyse statistique rigoureuse ultérieurement. En pratique, des précautions ont été prises pour assurer cette indépendance des termes d'erreurs, comme rincer consciencieusement le bécher ou la cuve de

précipitation, l'ensemble tige/pale d'agitation, la sonde pH, les tuyaux d'injection de la soude, et le cas échéant du floculant pour l'échelle pilote.

L'ignorance de l'étendue de la dispersion de la réponse peut empêcher de distinguer la part des variations de la réponse due aux facteurs et celle due à une variation du phénomène de précipitation. Connaître l'erreur de répétabilité peut être favorable pour interpréter correctement les résultats des expérimentations (partie III).

Avant même la réalisation des essais, nous avons cherché à évaluer la dispersion de la réponse. Aussi, pour estimer l'erreur de répétabilité, nous avons effectué en triplicat deux essais différents avec des facteurs maîtrisés constants.

Les manipulations portent sur une solution monométallique de nickel. La vitesse et le temps sont fixés respectivement à 300 trs/min et 0 h. Le pH de consigne vaut 10 ou 9,2 selon l'essai. Les concentrations résiduelles sont analysées par deux passages à l'ICP pour appréhender la répétatibité au niveau instrumental (partie III). Le *Tableau II-1* présente les variances obtenues[24] (annexe II-1).

Tableau II-1 : Dispersion de la concentration précipitée (ppm) en terme de répétabilité, pour une solution monométallique de nickel

				Concentration (ppm)			Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation (sans unité)		Variance de la concentration précipitée	
	pH initial	pH de consigne	PH final	Initiale	finale							
Echantillon					1*	2	1	2	1	2	1	2
Ni1.1	7,86	10,00	10,10	557,00	0,81	0,57	556,19	556,43	1,00	1,00		
Ni1.2	7,86	10,00	10,10	557,00	0,61	0,56	556,39	556,44	1,00	1,00	0,007	0,001
Ni1.3	7,93	10,00	10,05	557,00	0,70	0,62	556,30	556,39	1,00	1,00		
Ni2.1	7,93	9,20	9,24	557,00	36,20	31,70	520,80	525,30	0,94	0,94		
Ni2.2	7,99	9,20	9,26	557,00	35,80	30,40	521,20	526,60	0,94	0,95	0,029	1,042
Ni2.3	7,99	9,20	9,21	557,00	35,90	32,90	521,10	524,10	0,94	0,94		

*numéro de passage à l'IUT

Exception faite d'une valeur, les rendements de précipitation sont identiques pour un même pH de consigne (concentrations précipitées +/- 7%). L'interprétation des variances est délicate compte tenu du faible nombre de valeurs ayant servi à leurs calculs. Néanmoins, la variance est plus élevée pour les échantillons Ni2. Le pH de consigne de 9,2 ne permet pas d'atteindre une concentration précipitée maximale, contrairement à la première série d'échantillons Ni1. Les concentrations précipitées sont donc un peu plus dispersées, d'où une variance calculée plus élevée.
De plus, les faibles valeurs de variance globalement obtenues montrent que les concentrations précipitées sont peu dispersées autour de la valeur moyenne, pour les deux pH testés et chacun des passages à l'ICP. Nous pouvons donc conclure à une bonne répétabilité des résultats, pour les conditions testées.

[24] rigoureusement, le calcul de la variance nécessite un plus grand nombre de valeur.

II.3.2.3 Les facteurs physiques d'entrée de la boite noire

Les facteurs physiques d'entrée de la boite noire sont des constituants essentiels du plan d'expériences : ce sont les « outils » pour manipuler le système étudié [Benoist D. et al 1994].

Il s'agit des causes élémentaires, supposées ou certaines, des variations observées sur la réponse. En d'autres termes, ces facteurs physiques sont présumés agir sur la réponse c'est-à-dire le rendement de métal précipité. De ce fait, les facteurs physiques simples, au carré et les interactions entre facteurs, c'est-à-dire les combinaisons de ces facteurs sont regroupées sous le terme d'action. Il sera question d'actions d'ordre deux pour les interactions à deux facteurs de notre modèle. L'identification des actions suppose d'avoir une idée, *a priori*, de l'étape de précipitation.

Pour la détermination du plan d'expériences il s'agit alors de lister et de décrire les actions. Cette étape de formalisation répond aux questions suivantes : quels facteurs sélectionner ? Comment les représenter dans le plan ? Comment interagissent-ils ? [Benoist D. et al 1994]

a - Détermination des facteurs

Différents adjectifs peuvent qualifier les facteurs selon qu'ils soient contrôlés, mal contrôlés ou non contrôlés (les valeurs ne sont pas maîtrisées), qualitatifs ou quantitatifs.

Un facteur est dit qualitatif quand il ne peut prendre aucune valeur numérique. A l'inverse les valeurs que peuvent prendre les facteurs quantitatifs sont des nombres. De ce fait, ces valeurs peuvent être ordonnées et l'intervalle entre deux nombres successifs peut être quantifié. Pour les facteurs qualitatifs, une relation d'ordre peut aussi être établie mais l'écart entre les valeurs n'est pas évaluable.

Pour certains facteurs, il est impossible de fixer leur valeur avant les essais, bien qu'il puisse être observé au cours des expériences. Ces facteurs mesurés (non contrôlés) peuvent néanmoins avoir une influence sur la réponse et seront alors pris en compte dans l'analyse des résultats. Quant aux facteurs contrôlés, les valeurs qu'ils vont prendre au cours des essais sont choisis par l'expérimentateur. Les facteurs contrôlés dont les effets n'ont pas d'intérêt pour l'étude gardent une valeur fixe tout au long de l'expérimentation.

La zone où varie l'ensemble des facteurs correspond au domaine expérimental dont les bornes déterminent les limites de validité du modèle.

Dans le cadre de ce travail de recherche, les facteurs considérés comme influents sont quantitatifs et maîtrisables voire mal maîtrisables pour le pH. En effet, dans la plupart des cas, pH de consigne et valeurs réellement obtenues sont confondus (avec un écart de 10^{-2}). Mais pour certains pH, notamment dans des zones où il augmente beaucoup suite à l'ajout d'un faible volume de soude (à proximité du pH optimal), la valeur atteinte dépasse parfois légèrement celle qui était visée[25].

[25] Lors du traitement des résultats, c'est le pH de consigne qui est considéré.

Ce décalage est difficilement imputable à un manque d'homogénéisation de la solution car un laps de temps existe entre l'injection de la base et la mesure du pH, la solution étant maintenue sous agitation.

La différence entre pH de consigne et pH atteint, pourrait plutôt être expliquée par un volume minimal de soude trop important (bien que très faible et équivalent à 0,002 mL dans une solution de départ, de 50mL). La manipulation ne s'arrête (automatiquement), qu'une fois le pH de consigne atteint. Par conséquent, si une valeur de pH est très proche de la consigne, sans l'atteindre, l'ajout supplémentaire de soude, même minimal, est susceptible de provoquer une augmentation du pH au-delà de la valeur fixée.

Les facteurs étant contrôlés, le domaine expérimental à explorer est continu.

Le recensement le plus exhaustif possible des facteurs en vue de leur sélection s'est fait par le diagramme cause-effet (ou diagramme d'Ishikawa) de la *Figure II-7*, outil emprunté au domaine de la qualité. Il s'agit de construire une arborescence dont la réponse de notre étude (effet) constitue le tronc et les causes possibles, les branches. L'articulation du diagramme est basée sur cinq catégories : les 5M transposables ainsi à notre étude [utc, 2000].

- Matière = les effluents à traiter
- Machine = le dispositif de précipitation
- Milieu = la station d'épuration au sein de l'atelier
- Méthode = réaction chimique par ajout de soude
- Main d'œuvre = le savoir-faire du personnel

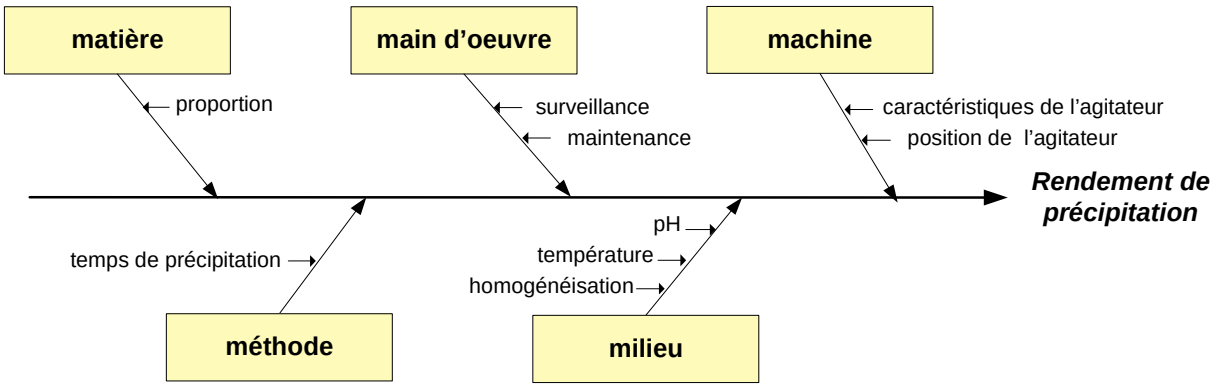


Figure II-7 : Inventaire des facteurs susceptibles d'influencer la précipitation, par un diagramme cause-effet

Toutes les actions ne peuvent pas être prises en compte dans l'étude. La sélection s'est faite selon la pertinence des facteurs, la possibilité de les maîtriser, des critères de coûts et selon les moyens à disposition pour les essais [Eriksson L. et al, 2000].

Il n'est pas possible d'agir sur les facteurs relatifs au système d'agitation déjà en place au niveau industriel notamment d'un point de vue coût et mise en oeuvre.

Un seul critère a été choisi pour illustrer la qualité de l'homogénéisation de la cuve de précipitation : la vitesse d'agitation.

- Le pH

Concrètement le pH donne la mesure de l'acidité ou de la basicité d'une solution. Il intervient de façon primordial, dans la régulation de la phase de précipitation, au niveau industriel.

- La proportion

Elle correspond à la part molaire prise par chacun des éléments constituant le mélange bimétallique. Toutes les solutions testées contiennent au total 0,01 mol/L de métal soit de l'ordre de 0,5 à 0,7g/L suivant le(s) métal/(métaux) concerné(s), Cr, Ni ou Zn.

- La vitesse d'agitation

En tours par minute, elle correspond à la fréquence de rotation des trois pâles de l'agitateur du titrateur automatique puis du pilote de précipitation.

- Le temps

Il correspond au temps de maturation du précipité solide. Expérimentalement, il exprime le délai entre la fin de la précipitation et la séparation des phases obtenues. Pendant ce laps de temps, la solution est maintenue sous agitation, à la même vitesse que lors de la précipitation.

b - Détermination des interactions entre les facteurs

Le modèle prend en compte les interactions d'ordre deux entre certains facteurs. Une interaction peut être assimilée à une synergie entre les facteurs donnant un effet non additif.
Toutes les interactions ne sont pas prises en compte dans les termes du modèle pour éviter un nombre trop important de termes et donc une équation trop complexe.

En outre, nous pouvons suspecter une interaction entre le pH et la proportion. En effet, chaque métal a un pH de précipitation particulier, donc le rapport de proportion des métaux dans le mélange va agir sur le pH de précipitation excepté peut-être pour les mélanges Ni/Zn pour lesquels les pH de précipitation respectifs des métaux seuls sont proches. Le produit de la vitesse et du temps est la seconde interaction retenue.

c - Discrétisation des facteurs

Pour la nécessité du plan, les facteurs quantitatifs précités sont discrétisés. Toutes les valeurs que peut prendre un facteur dans le plan d'expériences sont appelées modalités. Comme les facteurs sont quantitatifs et maîtrisables, ils peuvent être découpés en niveaux sur leur intervalle de variation, niveaux que nous avons fixés lors de la réalisation du plan.

La discrétisation dépend du modèle. La question est de savoir combien de niveaux sont nécessaires et de bien les choisir, pour mettre en évidence l'influence du facteur. Leur nombre et leur position sur la gamme de variation de ce facteur dépendent de l'objectif recherché. Concrètement, le choix se fait selon la nature de cette influence. Si elle est linéaire, c'est-à-dire pour tester l'existence de l'impact d'un facteur, seuls deux niveaux sont requis. C'est la cas du temps et de la vitesse. Pour le pH et la proportion, il s'agit plutôt de caractériser l'impact.

En outre, compte tenu des courbes obtenues par Crawford, (partie I), nous partons sur une relation quadratique du pH avec le rendement de précipitation. Pour une influence du second ordre, les facteurs doivent au moins comporter trois niveaux (pour avoir une bonne approximation du point d'inflexion). Ceci est illustré sur la *Figure II-8*. Il faut noter que le nombre et le choix des niveaux (Ai et Bi sur la *Figure II-8*) ont une influence sur le type de plan construit [Benoist D. et al 1994].

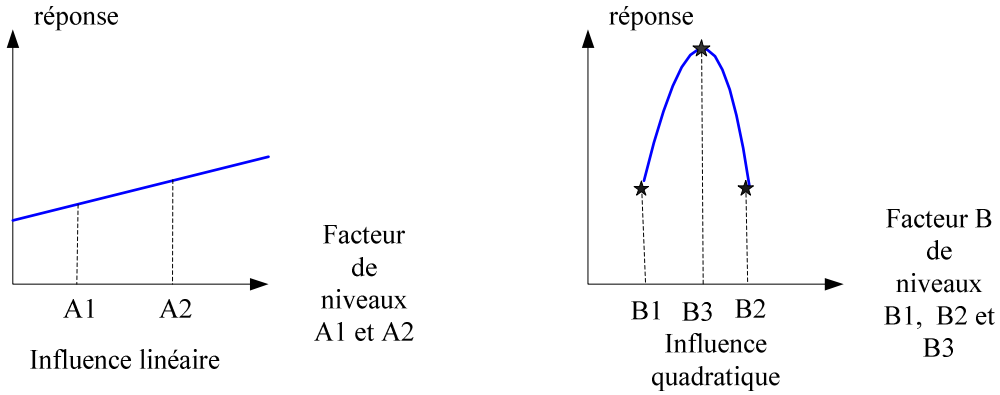


Figure II-8 : Nombre de niveaux nécessaires selon la nature du facteur

d - Expériences préliminaires pour la discrétisation du facteur pH

Pour le paramètre pH, des manipulations préliminaires sont nécessaires afin de déterminer pour chaque mélange métallique la zone de pH « optimal » ; les expériences visant à l'obtention de l'équation mathématique se feront ensuite autour de cette valeur « optimale ».

Il s'agit du dosage « complet » par la soude de solutions synthétiques monométalliques de Zn, de Ni et Cr et de solutions bimétalliques de Ni/Zn, Cr/Zn et Ni/Cr contenant les métaux en proportions égales.

Selon les ions métalliques à précipiter, les solutions monométalliques utilisées sont :

le sulfate de zinc ($ZnSO_4$, $7H_2O$) de masse molaire M = 287,54 g/mol, le sulfate de nickel ($NiSO_4$, $6H_2O$) avec M = 262,86 g/mol, le nitrate de chrome^{III} $Cr(NO_3)_3$, $9H_2O$ avec M = 400,15 g/mol.

Ces solutions sont préparées par pesée et dissolution du composé cristallisé. La soude utilisée est à 0,5 mol/L. Chaque expérience porte sur 50mL de solution à 0,1 mol/L de métal (0,1 mol/L de chaque cation dans les mélanges).

En d'autres termes, les métaux dans les mélanges bimétalliques sont en proportion molaire 1:1.
Les courbes complètes d'évolution du pH en fonction du volume de soude ajouté présentées sur les *Figures II-9, II-10 et II-11* permettent d'avoir une approximation du pH de précipitation optimal des métaux (désigné par une flèche sur les graphiques).

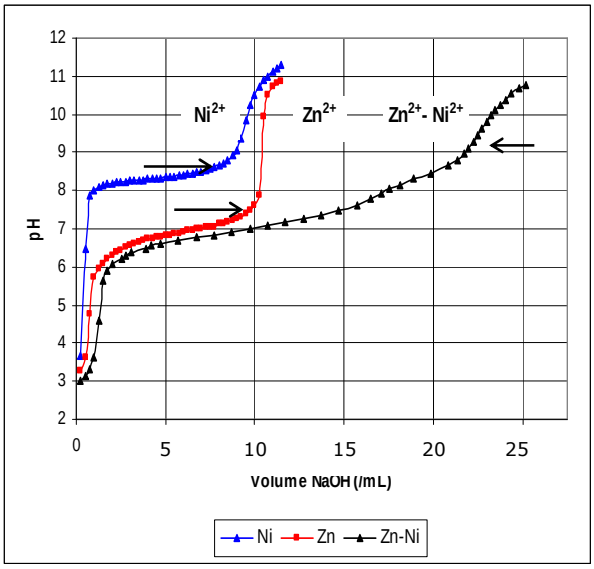


Figure II-9 : Courbes de précipitation du zinc et du nickel seuls et en mélange

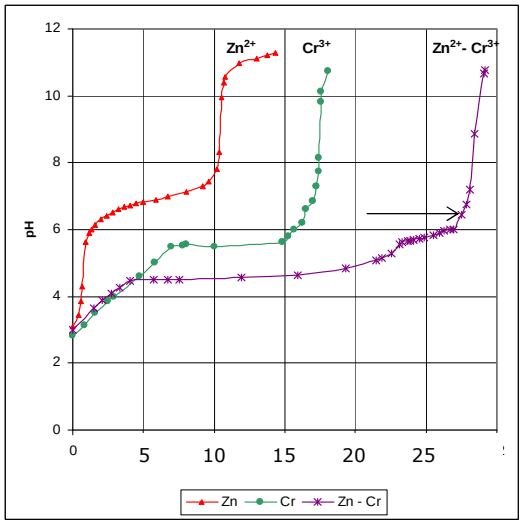


Figure II-10 : Courbes de précipitation du chrome et du zinc seuls et en mélange

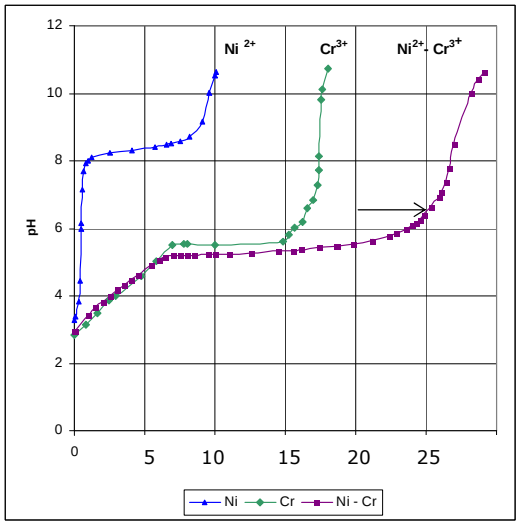


Figure II-11 : Courbes de précipitation du chrome et du nickel seuls et en mélange

Dans le cas d'un mélange métallique de cations, ayant des produits de solubilité suffisamment éloignés, nous pourrions nous attendre à des précipitations successives des cations dans l'ordre trivalent puis divalent(s). Les résultats sont différents.

Selon la *Figure II-11*, la courbe Ni^{2+}/Cr^{3+} ne comporte pas le plateau associé à l'hydroxyde de nickel. Il ne se forme pas. Il n'est pas possible d'exclure la formation de l'hydroxyde de chrome, car la différence entre les deux plateaux n'est que de 0,3 unité de pH.

Sur les *Figures II-9, II-10 et II-11* les pH optimaux de précipitation retenus correspondent à la « zone de fin de plateau ». Le *Tableau II-2* regroupe ainsi les pH optimaux.

Tableau II-2 : pH optimaux selon les courbes obtenues

Mélanges	Cations	pH optimal
Zn/Ni	Zn	7,5
	Ni	8,5
	Zn/Ni	10
Zn/Cr	Zn	7,5
	Cr	6,4
	Zn/Cr	6,4
Ni/Cr	Ni	8,5
	Cr	6,4
	Ni/Cr	6,4

Le *Tableau II-2* montre un pH optimal de 6,4 pour le mélange Ni^{2+}/Cr^{3+} et Zn^{2+}/Cr^{3+}. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Crawford et al , pour un mélange testé Ni^{2+}/Cr^{3+} 1 :10.
Le pH optimal est le même alors que la concentration en nickel est dix fois plus importante [Crawford R. et al., 1997].
Ce constat est particulièrement intéressant, comme les proportions en cations métalliques dans les effluents de traitement de surfaces sont très variables et en général inconnues.

Des travaux de Boclair et Braterman portent sur l'addition de soude à des mélanges (M^{II}/M^{III}) [Boclair J.W. et al., 1999]. En accord avec leurs résultats, une hypothèse peut être avancée pour expliquer la courbe obtenue pour ces deux mélanges (Zn/Cr et Ni/Cr). Le $Cr(OH)_3$ (premier plateau) formé au départ réagirait avec le métal divalent pour former un hydroxyde double lamellaire (deuxième plateau) (partie IV).

Selon les *Figures II-10 et II-11* et le *Tableau II-2,* le pH de précipitation optimal du zinc ou du nickel diminue en présence de chrome trivalent dans le mélange. Le chrome semble imposer le pH de précipitation. En terme d'application industrielle, les résultats montrent la possibilité d'une précipitation simultanée :

- du zinc et du nickel car les pH de précipitation de ces deux métaux seuls et en mélange sont très proches ; l'analyse des quantités précipitées (non présentée) montre qu'il n'existe pas une grande variation entre la quantité éliminée de chaque métal isolé par rapport à celle éliminée pour le Zn/Ni pour pH=10 ;

- du chrome avec le zinc ou le nickel, attendu que ce métal trivalent abaisse le pH de précipitation des deux cations divalents, vers son propre pH de précipitation.

Les résultats obtenus montrent que le pH optimal diffère selon que le métal soit seul en solution ou en mélange avec un autre cation trivalent.
Ce résultat est en adéquation avec les résultats d'une étude de Crawford et al [Crawford R. et al., 1997].

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle un métal trivalent impose le pH aux métaux divalents présents avec lui en solution, des essais sont réalisés avec un cation trivalent : l'aluminium. Bien que ce métal ne soit pas l'objet de notre étude, il peut en effet être présent dans les effluents de traitement de surfaces et provenir du dépôt métallique sur une pièce ou du coagulant.

La solution utilisée est $Al_2(SO_4)_3$ et les conditions sont les mêmes que pour les manipulations précédentes. Les *Figures II-12 et II-13* montrent les courbes obtenues.

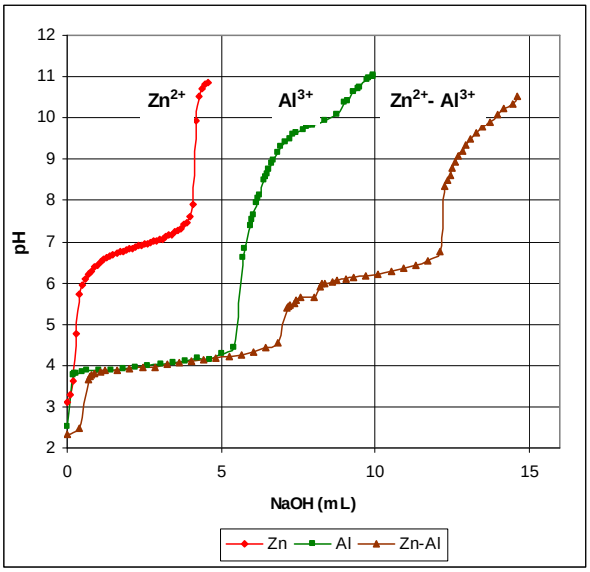


Figure II-12 : Courbes de précipitation du zinc et de l'aluminium seuls et en mélange

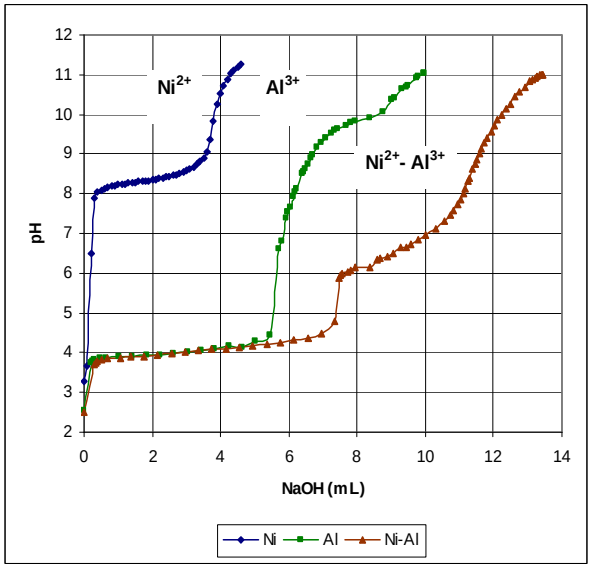


Figure II-13 : Courbes de précipitation du nickel et de l'aluminium seuls et en mélange

Dans les mélanges Zn^{2+}/Al^{3+} et Ni^{2+}/Al^{3+}, la précipitation de $Al(OH)_3$ correspond à un plateau bien défini qui montre un pH optimal de 4. Un autre est observé à pH=6,5 pour le mélange Al^{3+}/Ni^{2+} et pH=6 pour le mélange Al^{3+}/Zn^{2+}. Le deuxième plateau correspond à la formation d'un hydroxyde double lamellaire (partie IV).

Deux mélanges de trois métaux ont également été étudié : Zn/Ni/Cr (1 :1 :1) et Zn/Ni/Al (1 :1 :1) . Pour Zn/Ni/Cr, le résultat est le même que dans le cas des mélanges bimétalliques, c'est-à-dire que le pH optimal est celui du chrome seul en solution soit 6,4. Mais pour Zn/Ni/Al, la courbe montre deux plateaux, celui de $Al(OH)_3$ et un autre qui ne correspond ni à $Ni(OH)_2$,ni à $Zn(OH)_2$.
Ces résultats nous amènent à conclure que dans une solution (M^{II}/M^{III}), le cation trivalent n'impose pas toujours son propre pH optimal aux cations divalents.

En outre, les pH optimaux obtenus pour les mélanges bimétalliques : 6,4 pour Zn/Cr et Ni/Cr, et 10 pour Zn/Ni vont ainsi servir de valeurs centrales pour la discrétisation du pH en 9 niveaux. S'agissant d'un facteur fondamental lors de la précipitation, nous avons opté pour un nombre élevé de palliers. L'incrément de 0,2 unité correspond à une valeur « convenable », compte tenu de la précision des instruments de mesure.

e - Représentation des facteurs dans le plan

Les niveaux que peuvent prendre chacun des facteurs sur le domaine expérimental sont présentés sur la *Figure II-14*. Pour chacun des trois mélanges métalliques, le pH a donc été discrétisé en 9 niveaux, centrés autour des valeurs obtenues à l'issue de la phase préliminaire c'est-à-dire 10 pour Zn/Ni et 6,4 pour Ni/Cr et Zn/Cr. Quant à la proportion, elle prendra cinq valeurs dans le plan pour avoir une caractérisation assez précise de l'influence.
Comme il a déjà été justifié, deux modalités sont affectées d'une part à la vitesse d'agitation et d'autre part au temps. En effet, contrairement à *l'Equation II-2* que nous avions posée au départ, les termes carrés de la vitesse et du temps sont retirés de la relation.

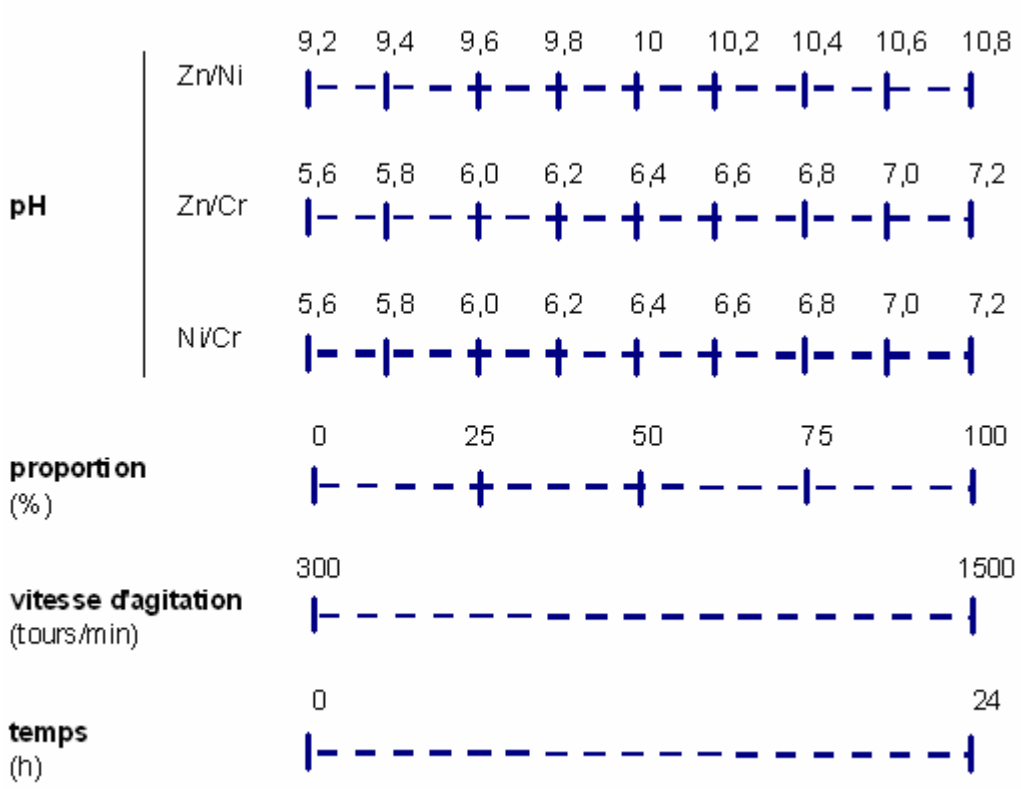


Figure II-14 : Niveaux des facteurs sur le domaine expérimental

Il faut souligner que pour la proportion, des pourcentages inférieurs à 25% (5% et 10%) sont testés lors d'essais supplémentaires n'ayant pas servi à élaborer les modèles. L'objectif est alors de voir s'il existe une proportion minimale d'influence du pH de précipitation.

Le produit des niveaux de chaque facteur donne le nombre minimal de manipulations à réaliser : 9x5x2x2 = 180 essais pour un mélange métallique soit un total de 540 (180x3) essais pour les trois mélanges. La réalisation d'autant d'essais étant évidemment impossible dans un temps raisonnable, la mise en place des plans d'expériences, va diminuer ce nombre à 3x24 = 72 expériences, soit une réduction de plus de 85 %. Comme le montre la *Figure II-15*, pour chacun des trois mélanges, le domaine expérimental est divisé en quatre zones d'égale importance. Le choix de l'utilisateur se porte sur 6 points par secteur, nombre suffisant pour que ces essais couvrent bien l'ensembe de ces zones.
Concrètement le nombre d'essais est en fait plus important, chaque expérience devant être répétée (variabilité expérimentale). Les 540 combinaisons sont toutes considérées lors de la sélection des expériences à réaliser.

Notre domaine expérimental est ainsi caractérisé suite à l'inventaire des facteurs influents et la détermination de leur intervalle de variation. L'étape suivante consiste à déterminer un plan d'expériences adapté.

II.3.3 Choix du plan d'expériences

II.3.3.1 Contraintes spécifiques pour la construction du plan

D'une manière générale, dès la conception du plan d'expériences, il faut en envisager les essais interdits et obligatoires. Les premiers relèvent d'incompatibilités physiques pour l'association de niveaux entre certains facteurs. La construction de notre plan aurait ainsi dû en tenir compte pour ne pas conduire à des essais non réalisables. Néanmoins, la prise en compte de ces conditions d'expériences dans le plan est incontournable pour notre étude, dans la mesure où c'est une conséquence de notre volonté de conserver une structure similaire pour les plans des trois mélanges bi-métalliques concernés.

En outre, pour les mélanges Ni/Cr et Zn/Cr les modalités 6,2 et 5,6 du facteur pH sont incompatibles avec des solutions monométalliques de zinc ou de nickel (respectivement 100% de zinc et 100% de nickel), puisque le pH initial de ces solutions dépasse le pH de consigne, avant même l'ajout de soude. Par ailleurs, nous avons cherché à limiter les essais avec des valeurs de pH prises aux bornes de la gamme de variation.

La compatibilité de toutes les modalités est indispensable pour utiliser des plans d'expériences classiques. Pour ce travail de recherche il n'est pas possible de rendre tous les niveaux compatibles ; de fait le recours à un plan spécifique est nécessaire, comme nous le verrons au §II.3.4 [Benoist D. et al, 1994].

La deuxième contrainte correspond aux essais dits « obligatoires ». Il peut s'agir d'essais de référence de type témoin. Nous avons imposé à notre plan de contenir des points expérimentaux se référant à des solutions à 100% de métal [Benoist D. et al, 1994] afin de prendre en considération les bornes du domaine expérimental dans notre modèle.

De surcroît, nous avons imposé à la matrice d'expériences de chaque mélange de comporter le même nombre d'essais pour chaque couple « vitesse x temps » possible. Enfin, le plan d'expériences comporte obligatoirement un point au centre du domaine, défini par les valeurs médianes des paramètres.

II.3.3.2 Les deux grands types de plan

Le plan d'expériences correspond à la matrice d'essais. Cette dernière est constituée des différentes combinaisons des niveaux des facteurs. Elles constituent les essais à réaliser.
La planification des essais permet de sélectionner les expériences à mettre en oeuvre les plus performantes (économie en temps et en coût). Il n'est pas possible de réaliser toutes les combinaisons de tous les niveaux des facteurs. Le choix du plan et les techniques de construction associées vont permettre de sélectionner les combinaisons garantissant les propriétés statistiques recherchées pour une bonne exploitation du modèle. La qualité du modèle dépend ainsi des combinaisons du plan.

Ainsi plusieurs types de plans existent pour répondre au problème posé. Le choix s'est fait en fonction de notre objectif, des connaissances sur notre modèle et des propriétés statistiques offertes par le plan.

Il est possible de distinguer deux grandes catégories :

- les plans orthogonaux ou factoriels ;
- les plans optimaux.

a - Les plans orthogonaux

Les plans orthogonaux ou plans factoriels appelés encore plans factoriels complets ont été créés pour leurs propriétés statistiques et pour simplifier les calculs de régression. Nous allons voir leurs caractéristiques puis leurs propriétés statistiques, mais comme nous avons eu recours au deuxième type de plan, seuls quelques éléments seront abordés pour les plans orthogonaux [Benoist D. et al, 1994].

Le plan factoriel complet regroupe toutes les combinaisons de tous les niveaux de tous les facteurs. Ce nombre de niveaux est obtenu par produit du nombre de valeurs prises par les facteurs. Dans notre cas, chaque couple de métaux nécessiterait 180 d'essais (9x5x2x2).

Dans des études d'influence des facteurs sur la réponse, comportant uniquement des facteurs quantitatifs, les plans complets sont de la forme L^k avec

- k : le nombre de facteurs,
- L : le nombre de niveaux par facteur

La notion de plan orthogonal vient du fait que la matrice d'un plan factoriel complet pour un modèle polynomial de degré 1, (c'est-à-dire contenant les interactions de tous les ordres) est orthogonale.

Les plans factoriels complets sont très gourmands en nombre d'expériences, nombre qui croit exponentiellement avec celui des facteurs physiques. Ainsi, il existe des plans factoriels fractionnaires ne contenant qu'une partie des expériences du plan complet.

Mais en diminuant le nombre d'expériences, l'estimation des actions perd en qualité. En effet, le nombre d'expériences est réduit en confondant les actions de certains facteurs physiques. Pratiquement, une interaction de degré élevée est confondue avec un effet « pur » (celui d'un facteur indépendant). L'hypothèse de base est que la portée de l'interaction est négligeable comparée à l'effet « pur ». L'effet estimé est alors assimilé à l'effet « pur » uniquement. L'hypothèse posée est souvent vérifiée pour les interactions d'ordre strictement supérieur à deux.

Des tables de référence de plans orthogonaux existent, représentant des matrices d'essais contenant un certain nombre de combinaisons de facteurs et de niveaux pour ces facteurs.

Les plans factoriels sont classiquement utilisés avec deux ou quatre facteurs. Avec cinq facteurs, le nombre d'expériences requises devient trop important [Eriksson L. et al, 2000].

Ils sont très adaptés dans une optique de criblage c'est-à-dire se « limitant » à une étude de l'influence des facteurs, de hiérarchisation et de sélection.

Pour les surfaces de réponse (optimisation), les modèles sont très souvent de degré au moins égale à 2, ce qui rend la propriété d'orthogonalité impossible.

Ainsi, ces plans classiques ne répondent pas à nos besoins, et il est nécessaire d'utiliser un plan particulier d'optimalité.

b - Les plans optimaux

Le choix a été fait de recourir aux plans optimaux, car ils sont plus souples, ce qui est indispensable pour ce travail de recherche. En effet le nombre de combinaisons est laissé au choix de l'expérimentateur dès lors que ce nombre soit au moins égal au nombre de degré de liberté du modèle.

Ils permettent une approche par étapes c'est-à-dire que le modèle peut être mis à jour et évoluer en calculant des combinaisons complémentaires.

Les plans optimaux permettent en outre le traitement d'un domaine expérimental contraint. Or c'est le cas dans ce travail car les expériences doivent en grande majorité porter sur des points centraux du domaine (proportions différentes de 0 et 100% pour être dans le cas de mélanges métalliques). Notre domaine sera ainsi constitué de régions expérimentales irrégulières.

De plus, comme il a déjà été mentionné, lors de la réalisation des manipulations (partie III), il a été observé que certaines combinaisons de facteurs ne sont pas réalisables car le pH initial de la solution dépasse déjà le pH final à atteindre.

Le choix d'un plan optimal permet de se prémunir des conséquences de ce problème. En effet, avec un plan orthogonal, le remplacement de ces essais par d'autres détruit l'orthogonalité et par conséquence les propriétés statistiques du plan. A contrario, avec un plan optimal, il y aura vraisemblablement une perte de propriétés statistiques du plan, mais cette détérioration est mesurable [Benoist D. et al, 1994].

D'autres situations peuvent justifier le recours aux plans optimaux quand :

- le nombre d'itérations souhaitées est inférieur à celui que requiert le plan classique.
- l'objectif est d'élaborer un plan d'optimisation avec des facteurs qualitatifs
- il s'agit d'une optique de criblage avec des facteurs qualitatifs à plusieurs niveaux.

Les plans optimaux de type D sont parmi les plus utilisés. Ces plans permettent de déterminer les paramètres du modèle avec le maximum de précision.

Cette D-optimalité vise à réduire le volume de l'ellipsoide de confiance des coefficients du modèle. Elle a pour objectif de minimiser le déterminant de la matrice de variance-covariance de l'estimateur des coefficients du modèle. Dans le cas de la régression linéaire, le modèle est gaussien (loi Normale).

Par conséquent, l'estimateur des coefficients est de loi Normale multidimensionnelle, entièrement caractérisé par son espérance (estimateur non biaisé) et sa matrice de variance-covariance.

II.3.4 Construction du plan

L'ensemble du plan d'expérimentation se compose de trois unités indépendantes, de structure similaire, une par mélange métallique. Le détail des combinaisons des facteurs pour le mélange Zn/Cr est présenté par le *Tableau II-3.*

Tableau II-3 : Plan d'expérimentation pour le mélange Zn/Cr

Mélange Zn/Cr

pH	Proportion en Zn (%)	Vitesse (trs/mn)	Temps (h)	Echantillon
5,6	0	300	0	A1
7,2	0	300	0	A2
5,6	**75**	**300**	**0**	**A9**
6,2	100	300	0	A5
6,4	**50**	**300**	**0**	**A10**
7,2	100	300	0	A6
5,6	0	1500	0	A3
6,6	0	1500	0	A4
7,2	**25**	**1500**	**0**	**A12**
5,6	100	1500	0	A7
6,4	**50**	**1500**	**0**	**A11**
7,2	100	1500	0	A8
5,6	0	300	24	A13
7,2	0	300	24	A14
6,6	**25**	**300**	**24**	**A24**
5,6	100	300	24	A17
6,4	**50**	**300**	**24**	**A22**
7,2	100	300	24	A18
5,6	0	1500	24	A15
7,2	0	1500	24	A16
5,6	**75**	**1500**	**24**	**A21**
6,2	100	1500	24	A19
7,2	100	1500	24	A20
6,4	**50**	**1500**	**24**	**A23**

Les lignes du plan d'expérimentation en gras correspondent aux expériences ajoutées au plan d'origine. Les combinaisons équivalentes à des points sur le bord du domaine sont utiles, mais ce sont les points plus au centre du domaine qui nous intéressent dans l'optique de la modélisation.

Ces points ont donc été additionnés au plan originel pour mieux couvrir la zone centrale du domaine. Cet ajout de points diminue les propriétés statistiques propres au plan initial, mais est indispensable pour l'estimation du modèle sur des combinaisons à l'intérieur du domaine expérimental.

Le plan d'expérimentation est directement utilisable pour réaliser les essais car les modalités des facteurs sont explicitées dans l'unité du facteur concerné. Il donne aussi l'ordre dans lequel doivent être réalisées les expériences.

Dans la matrice d'expériences, les valeurs prises par les facteurs sont codées entre –1 et 1. Il est nécessaire d'adimensionner les facteurs pour pouvoir comparer leurs effets et s'affranchir des différences d'unité. Le plan codé et le détail du codage sont en annexe II-2. Cette matrice va ainsi permettre d'estimer le modèle et d'analyser les résultats. La *Figure II-15* montre la distribution des essais sur l'ensemble du domaine expérimental. Cette répartition est similaire pour chacun des couples métalliques étudiés.

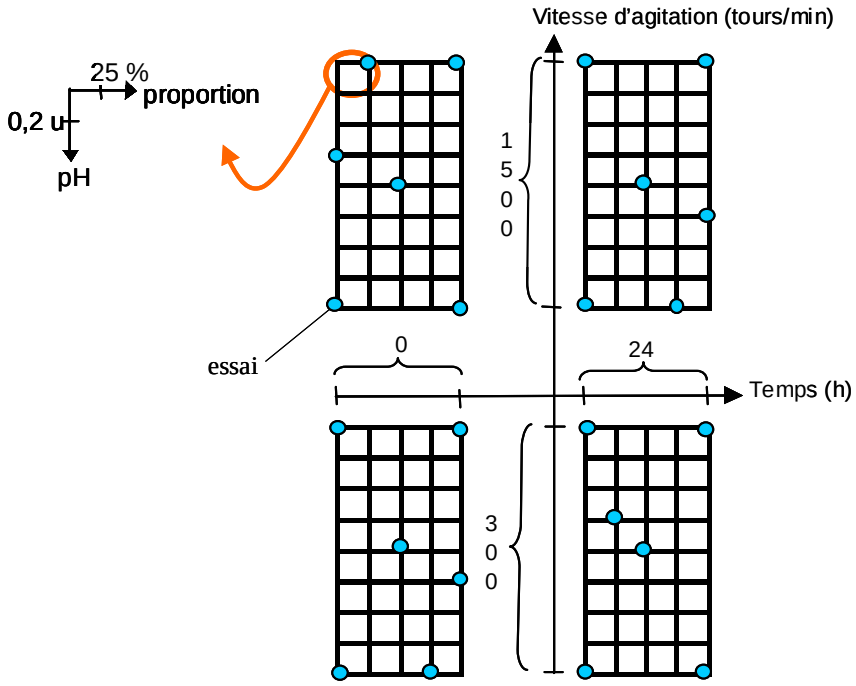


Figure II-15 : Matrice d'expériences : distribution des essais sur le domaine expérimental

Cette deuxième grande partie ne traite que de la planification expérimentale et de l'établissement du modèle. Tout ce qui est relatif à la mise en œuvre expérimentale, aux traitements, à l'analyse et à l'interprétation des résultats sera abordé dans la partie III de ce mémoire. Néanmoins pour être tout à fait complet sur la démarche mise en œuvre, nous allons aborder brièvement les deux dernières étapes inhérentes à la réalisation d'un plan d'expériences.

II.3.5 Réalisation des essais

Les essais ou unités expérimentales correspondent à la réalisation de la précipitation d'un mélange bimétallique contenant du zinc et/ou du nickel et/ou du chrome par de la soude sous des conditions opératoires fixées.

Les essais consistent à évaluer le rendement de métal précipité obtenu pour toutes les combinaisons de paramètres opératoires de la matrice d'expériences.
Les précautions pratiques impliquent de noter les informations du déroulement des expériences, comme les incidents (casse de tubes lors de l'étape de centrifugation), ou les écarts entre les prescriptions du plan et la réalisation. Pour le facteur pH « mal maîtrisé » un écart peut ainsi exister entre la valeur consigne et le pH effectif de fin de manipulation.

Ce sont bien sûr les valeurs réellement atteintes qui nous intéressent et sont utilisées ensuite dans le modèle. Cet écart est par ailleurs souvent minime ou inexistant surtout au niveau pilote. Pour l'échelle laboratoire, l'injection de la soude par le titrateur automatique peut être de 0,002 mL mais la zone du pH optimal est très sensible même pour de faibles quantités de soude. Pour l'échelle pilote, la régulation aurait pu se faire de façon automatique, mais du fait d'un effet tampon important du volume de la cuve (50L), nous avons pris soin de faire la régulation de façon manuelle. L'écart entre le pH de consigne et le pH atteint est alors au maximum de deux centièmes.

Au terme des essais, nous obtenons pour chaque combinaison de facteurs de la matrice d'expériences, une concentration résiduelle en métal, mesurée par ICP (détail du protocole expérimental en partie III). Les rendements de métaux précipités calculés à partir des concentrations initiales et résiduelles des solutions ainsi que les valeurs des paramètres d'entrée vont être des éléments de base pour l'ajustement du modèle. Cet ajustement est l'objet de l'étape suivante de la construction des plans d'expériences.

L'analyse des résultats expérimentaux par des méthodes statistiques sert alors à ajuster un modèle de régression linéaire pour expliquer l'influence des facteurs sur la réponse. La hiérarchisation des facteurs selon leur influence, l'optimisation et la prévision des réponses pourra se faire sur la base de cet ajustement.

II.4 Matériel et méthodes

II.4.1 Matériel utilisé pour l'élaboration des modèles

Les expériences réalisées au niveau laboratoire comme au niveau pilote sont en nombre important du fait de la qualité et de la variation des facteurs à considérer (pH, proportion en métal, vitesse d'agitation et temps de précipitation). Les essais en laboratoire nécessitent l'utilisation d'un matériel adapté de dosage et d'analyse pour une bonne reproductibilité des résultats.

II.4.1.1 Analyse de la concentration résiduelle en métal : aspect normatif

a - Choix de la méthode d'analyse

Comme le montre le *Tableau II-4*, diverses méthodes d'analyses dont certaines font l'objet de normes AFNOR issues ou non de normes internationales, permettent de caractériser les éléments polluants, notamment le zinc, le nickel et le chrome, au regard des limites de rejet.

Tableau II-4 : Liste non exhaustives des méthodes pour le dosage du zinc, du nickel et du chrome [Lorthiois M., 1990], [AFNOR,1999], [Rodier J., 1996]

Eléments polluants	Normes de référence	Méthodes d'analyse	Dates de mise en application (dernières modifications) de la norme
Zn^{2+}	**NF EN ISO 11885**	**ICP**[26] Colorimétrie	Mars 1998
	NF T 90 112	S.A.A[27] flamme S.A.A flamme après complexation-extraction	 Juillet 1998[28]
Ni^{2+}	**NF EN ISO 11885**	ICP	Mars 1998
	NF T 90 112 NF T 90 119	S.A.A flamme S.A.A flamme après complexation-extraction S.A.A four	Juillet 1998 Mai 1987
Cr total	**NF EN ISO 11885**	**ICP**	Mars 1998
		Colorimétrie	
	NF T 90 112 NF T 90 119	S.A.A flamme[29] S.A.A four	Septembre 1986 Mai 1987
Cr^{VI}	**NF T 90-043**	**ICP**	Mars 1998
	NF T 90 043 [30]NF T 90 112	Colorimétrie S.A.A flamme après complexation-extraction	Octobre 1998 Septembre 1986
Cr^{III}	NF T 90 112 NF T 90 119	S.A.A flamme S.A.A four	Septembre 1986 Mai 1987[31]

[26] Inductive Coupled Plasma (spectroscopie à émission atomique à couplage inductif de plasma)
[27] Spectroscopie d'Absorption Atomique
[28] modifications du document de normalisation de novembre 1996
[29] applicable pour le dosage du Cr total qu'après transformation de la totalité du chrome en Cr^{VI}
[30] La présente norme décrit une méthode de dosage du Cr^{VI} dans les eaux par spectroscopie d'absorption moléculaire. Elle est notamment applicable aux eaux dont la concentration en Cr^{VI} est inférieure à 0,5 mg/L.
[31] le chrome ne figure plus dans la mise à jour de juillet 1998 de cette norme.

NB : l'arrêté du 26 septembre 1985 (article 4) impose que les contrôles de la qualité des rejets se fassent selon les normes AFNOR.

La norme EN ISO 11885:1998 « Qualité de l'eau - dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction » a le statut d'une norme française et reproduit intégralement la norme internationale ISO 11885:1996. Cette norme « prescrit une méthode pour le dosage d'éléments totaux, dissous et particulaires [, entre autre] dans les eaux résiduaires ». Le zinc, le nickel et le chrome figurent parmi les éléments concernés.

Le choix de la méthode d'analyse s'est fait selon des critères de sélection particuliers comme les possibilités techniques disponibles, les limites de détection des appareils, le temps et le coût des analyses.

La méthode d'analyse pour le dosage d'éléments totaux aujourd'hui la plus utilisée est la spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction ou ICP-AES (norme NF EN ISO 11885[32]). Elle est satisfaisante sous réserve de prendre en compte les interférences spectrales (notamment l'aluminium). La méthode colorimétrique (NF T 90 043) ainsi que l'ICP sont particulièrement adaptées à l'analyse du chrome. Pour le dosage du zinc, les techniques par spectrophotométrie d'adsorption atomique et spectrophotométrie d'émission à l'aide d'un générateur inductif de plasma permettent des mesures rapides avec une bonne sensibilité [Rodier J., 1996].

b - Méthodes d'analyses sélectionnées

Un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme de type Varian SpectrAA 110 a été utilisée lors des toutes premières manipulations, mais il a été remplacé par la suite, par l'ICP-AES.

Le *Tableau II-5* présente des éléments de comparaison entre ces deux méthodes, et l'intérêt de l'ICP dans le cadre de notre étude.

Tableau II-5 : Comparaison des méthodes de S.A.A flamme et d'ICP [OIML,1991], [OIML,1995],

Eléments de comparaison	SAA flamme	ICP	Caractéristiques de notre étude
Sensibilité ou limite de détection (variable selon la source bibliographique et le métal)	2 à 20 mg/L	2 à 10 µg/L	2 à 10 µg/L
Source de lumière	Externe (lampe)	Echantillon	Echantillon
Analyse simultanée de plusieurs éléments	Non	Oui	Oui
Température d'excitation et ionisation (°C)	1500 à 3 000	6 000 à 8 000	6 000 à 8 000

[32] NF EN ISO 11885 Mars 1998 Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction. La norme ISO internationale date de décembre 1996.

Outre sa sensibilité permettant le dosage de traces (limite de détection plus faible qu'en S.A.A de flamme), l'ICP permet de doser des concentrations faibles à fortes au sein d'une même solution. Les effets entre les éléments sont limités. De plus, la température d'atomisation élevée permet, d'une part, d'obtenir des spectres de raies plus riches que des sources moins chaudes de type flamme, et d'autre part elle permet de supprimer les interférences chimiques, de dissocier les liaisons chimiques stables et d'exciter les éléments réfractaires [Lorthiois M., 1990].

La possibilité de doser simultanément plusieurs éléments est un argument majeur supplémentaire en faveur de l'ICP, compte tenu, dans ce travail, de la multiplication des analyses de trois métaux simultanément.

Les trois métaux zinc, nickel et chrome sont ainsi analysés pour chaque échantillon (un métal à l'état de trace à chaque fois). Le dispositif utilisé pour les analyses de quantités résiduelles en métaux est constitué d'un appareil ICP-AES de modèle JOBIN-YVON 38 S.

Les interférences peuvent engendrer des inexactitudes dans le dosage des éléments à l'état de traces. Elles peuvent avoir deux origines : les influences du bruit de fond, et les interférences spectrales qui peuvent éventuellement être résolues en choisissant une autre longueur d'onde [AFNOR,1999].

Dans le cadre de cette étude, certaines solutions à analyser contiennent du zinc en mélange avec du chrome ou du nickel, ces composés pourront alors poser des problèmes lors de l'analyse, du fait des interférences spectrales. De la même manière, pour le dosage des effluents industriels, le fer issu du coagulant peut créer des interférences.

II.4.1.2 Titration automatique

A l'échelle laboratoire, les essais nécessaires à l'élaboration des modèles ont été réalisés à l'aide d'une burette automatique de modèle DL50 Mettler Toledo. Plusieurs arguments justifient le recours à un titrateur automatique :

- la succession d'un nombre important de manipulations identiques, d'où le besoin d'une certaine automatisation,
- la recherche d'une fiabilité importante au niveau des résultats,
- un volume minimal de soude pouvant être injectée inférieure à celui d'une burette classique, (selon le constructeur, volume minimal versé de 0,002 mL et erreur maximale tolérée = 0,1%)
- la volonté de reproduire des conditions proches entre les expériences réalisées au Laboratoire des Matériaux Inorganiques (Université Bliase Pascal de Clermont-Ferrand), pour une étude de la phase solide (partie IV) et les essais réalisés pour l'élaboration du modèle.

L'appareil est équipé d'un agitateur à tige tripale, afin de se rapprocher du dispositif existant au niveau industriel. La vitesse d'agitation maximale est de 3800 tours/min. La réaction de précipitation se produit dans un bécher de 100 mL. La précision sur la mesure du pH est de +/- 0,02 unité.

Le dosage s'effectue en point final, c'est-à-dire que l'arrêt de la manipulation se fait à une valeur consigne préalablement programmée. Concrètement l'injection de soude s'arrête lorsque la valeur est au moins atteinte. Compte tenu des zones de pH dans lesquelles les essais sont réalisés (pente de la courbe de précipitation), ce pH est parfois dépassé légèrement. L'électrode de la burette automatique est régulièrement étalonnée à l'aide de tampons WTW 4, 7 et 10.
Outre le matériel utilisé pour l'élaboration puis la validation des modèles, les essais de valorisation des boues obtenues dans les conditions fixées par ces modèles nécessitent d'utiliser des méthodes d'analyses adaptées.

II.4.2 Méthodes de caractérisation des HDL

Dans le cadre des essais de valorisation des boues, les HDL de référence et la boue industrielle synthétisés font l'objet d'une caractérisation structurale par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge.

II.4.2.1 Diffraction des rayons X sur poudre

La diffraction des rayons X renseigne sur la structure du solide, la nature des éléments qui le composent, la maille cristalline et ses paramètres, les positions cristallographiques des atomes dans le solide, les distances interatomiques et angles de liaisons, le degré d'ordre. Cette technique permet l'obtention de diffractogrammes Intensités diffractées/angle de diffraction, signature caractéristique de la structure cristalline analysée.

Les analyses sont réalisées au LMI (Aubière). Deux diffractomètres de Rayons X ont été utilisés, un diffractomètre Philips Xpert travaillant en configuration Bragg-Brentano θ/2θ, comportant un tube anticathode de cuivre (un rayonnement Cu-K_α), un monochromateur arrière en graphite qui ne transmet que le rayonnement Kα du cuivre., un détecteur ponctuel ou linéaire type PSD, et un porte échantillon en position horizontale fixe et un diffractomètre Siemens D501 de configuration analogue. Les acquisitions des données ont été réalisées sur une fenêtre spectrale de 68° en 2θ avec un pas angulaire utilisé de 0,08° en 2θ et un temps de comptage par pas de 4 secondes. La longueur d'onde λ de la radiation K_α utilisée est de 1,5406 Å. L'échantillon est préalablement broyé en une poudre homogène et le spectre obtenu est alors un « spectre de poudre ».

II.4.2.2 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation largement utilisée pour l'analyse structurale des HDL. Le processus d'échange anionique peut en outre être mis en évidence par cette méthode. Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles KBr (2mg d'échantillon + 200mg de KBr). Les analyses sont réalisées sur un Spectromètre Infrarouge PerkinElmer 1600. Les résultats sont ensuite présentés en absorbance pour des nombres d'onde variant de 400 à 4000 cm-1 avec une résolution de 8 cm-1. Il s'agit du domaine d'énergie de vibration des molécules, où se fait l'absorption du rayonnement infrarouge par l'analyte.

II.4.2.3 Spectroscopie UV-visible

Cette technique est utilisée au cours de nos travaux, pour connaître la concentration en chromates adsorbés Cs, sur les différents matériaux testés. L'analyse permet de connaître la concentration résiduelle Ce des ions chromates restant en solution, à l'équilibre. Cs est déduit en soustrayant Ce à Ci (concentration initiale en chromates), la concentration de CrO_4^{2-} initiale. Le spectrophotomètre est de type UV/Vis Lambda 2S–Perkin Elmer.

II.5 Conclusion

Pour atteindre nos objectifs de prédiction du rendement de précipitation selon les conditions opératoires et son optimisation, nous avons cherché à mettre en place une planification expérimentale. La stratégie s'articule autour d'essais en laboratoire puis pilote. Le recours aux plans d'expériences permet la sélection des expériences les plus pertinentes. Notre démarche va aboutir à l'établissement d'une relation de forme polynomiale de degré deux, entre le rendement de précipitation et les facteurs opératoires que sont : le pH, la proportion en métal, la vitesse d'agitation et le temps de maturation. L'approche mise en œuvre détaillée dans cette partie II est synthétisée sur le synoptique de la *Figure II-16*. Les dernières étapes du plan d'expériences c'est-à-dire : la réalisation des essais, l'analyse des résultats et enfin leur interprétation, et validation (vérification de la cohérence des conclusions, essais de confirmation) sont en partie III. Elle présente aussi l'élaboration en laboratoire du modèle de chaque métal dans les différents mélanges, et sa validation à une échelle pilote.

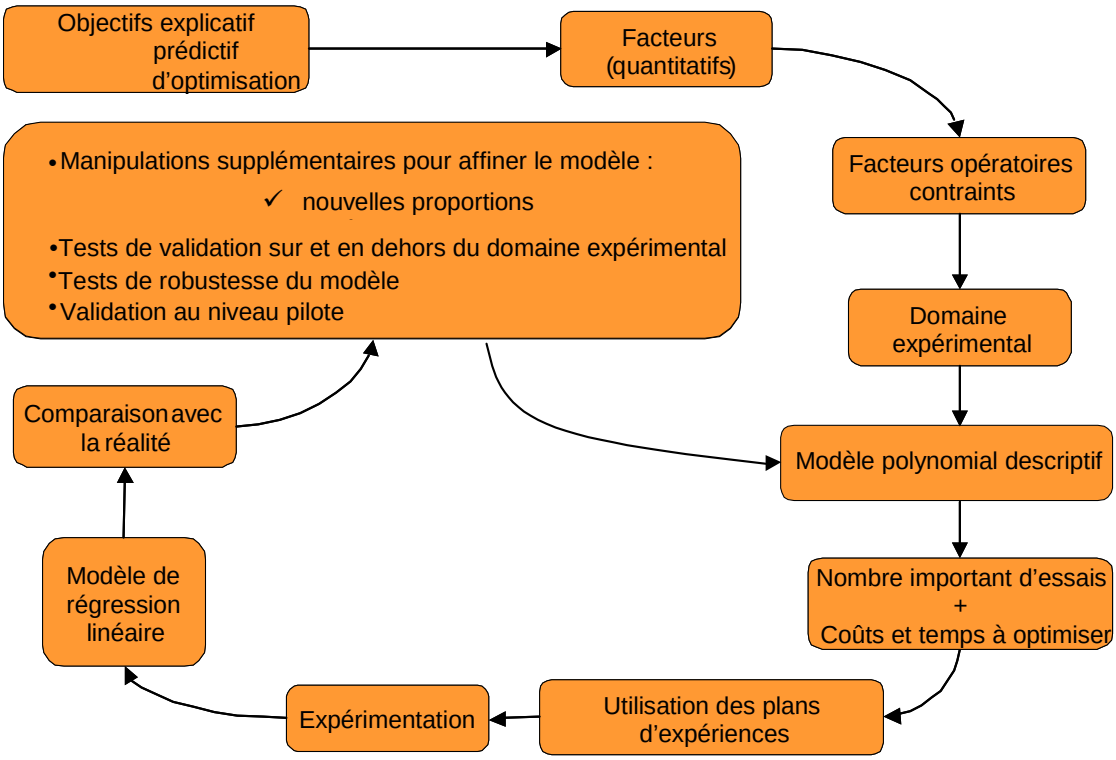


Figure II-16 : Schéma de synthèse de l'approche mise en œuvre

III Expérimentations et modélisation

Les investigations expérimentales visant à établir des relations entre les conditions opératoires et le taux de précipitation des métaux en mélange se déroulent en deux phases : une étape laboratoire suivie d'une validation à l'échelle pilote.

III.1 Echelle laboratoire

III.1.1 Expérimentations en laboratoire

III.1.1.1 Détermination de la concentration des solutions industrielles

Les premières expériences réalisées visent à connaître la concentration résiduelle en métaux lourds dans deux échantillons industriels fournis par notre partenaire SFTS.
Les analyses se font par spectroscopie d'absorption atomique. Les étalons (2,5 mg/L, 2mg/L, 1,5 mg/L, 1mg/L et 0,5 mg/L) sont préparés par dilution d'une solution mère à 1g/L de sulfate de zinc ($ZnSO_4$, $7H_2O$) de masse molaire (MM) = 287,54 g/mol, ou de sulfate de nickel ($NiSO_4$, $6H_2O$) avec MM = 262,86 g/mol.

Les concentrations obtenues, présentées dans le *Tableau III-1* sont à considérer comme des ordres de grandeur ; elles sont en effet variables d'un effluent à l'autre selon la composition des bains métalliques d'origine, le type de traitement effectué et les pièces à traiter. A titre indicatif et comparatif, une concentration des bains de traitement de zinc et de nickel figure également dans le tableau.

Tableau III-1 : Concentration en cations métalliques dans les deux échantillons industriels [LC Système, 2003]

	Concentration en métal dans l'échantillon industriel (g/L)
Eau usée	
Ions zinc	0,44
Ions nickel	0,16
Bain de traitement	
Ions zinc	35
Ions nickel	22

Compte tenu des résultats obtenus (*Tableau III-1*) et afin de se rapprocher des conditions industrielles, les solutions synthétiques élaborées pour des essais au niveau laboratoire ont une concentration totale en métal de l'ordre de 0,6 g/L (0,44 g/L + 0,16 g/L).

III.1.1.2 Réalisation des essais nécessaires à l'élaboration du modèle

Des solutions monométalliques de sulfate de zinc ($ZnSO_4$, 7 H_2O) de masse molaire (MM) = 287,54 g/mol, de nickel ($NiSO_4$,$6H_2O$) avec MM = 262,86 g/mol et de chrome ($Cr_2(SO_4)_3(H_2O)_6$) avec MM=500g/mol, puis de nitrate de chrome^{III}

$Cr(NO_3)_3$, $9H_2O$ avec MM = 400,15 g/mol sont préparées par pesée et dissolution du composé cristallisé. Les solutions mères élaborées contiennent 0,01 mol/L.
50 mL de solution sont dosés à chaque essai.
Ces solutions sont préparées par mélange d'un certain volume des solutions monométalliques, selon les proportions de l'essai. Les volumes sont prélevés soit à la pipette (25 ou 50 mL), soit à l'aide d'une burette de 50mL (une burette par métal pour éviter la contamination d'un métal par un autre et ce malgré les lavages de burette.

Les premiers essais ont mis en évidence des lacunes dans le protocole tel que nous l'avions conçu au départ. La décantation de la solution après dosage par la soude (même après deux heures de temps) suivie de la récupération du surnageant à l'aide d'une seringue équipée d'un filtre n'est pas satisfaisante.

A l'issue de la précipitation, la solution sera alors centrifugée à une vitesse de 4500 tours/min pendant 15 min pour garantir une bonne séparation des deux phases : précipité et surnageant.

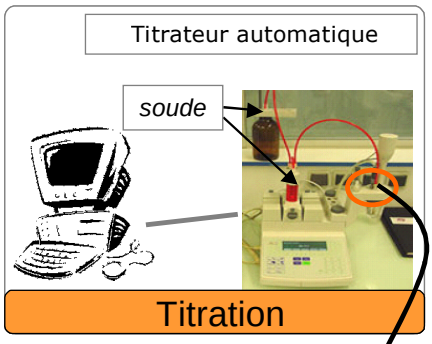
Nous n'avons effectué qu'une seule centrifugation. Or les travaux du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand) montrent que plusieurs lavages sont utiles pour doser les ions. En effet les ions piégés entre les particules élémentaires ne seront pas pris en compte.

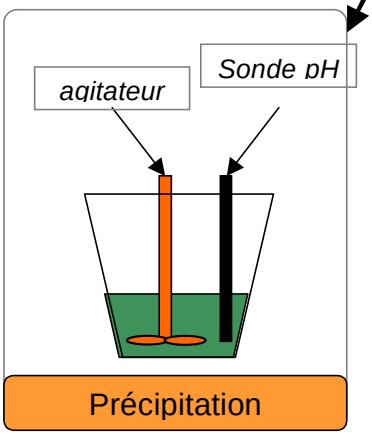
L'expérience montre que trois lavages sont nécessaires. Le paramètre de suivi de la qualité des lavages est la conductivité. Trois lavages permettent alors d'atteindre la conductivité de l'eau courante (valeur maximale dans le dernier lavage de 800 µS/cm). Néanmoins le nombre important d'essais à réaliser ne nous permet pas d'effectuer ces trois lavages à l'issue des précipitations.

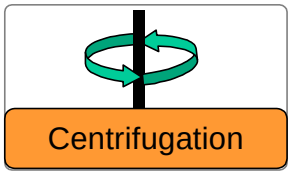
Pour les manipulations dont le temps de maturation est de 24h, nous utilisons des agitateurs magnétiques, dont la vitesse est « calibrée » à l'aide d'un stroboscope. La fréquence d'agitation maximale de ces agitateurs, de 1500 tours/min impose la vitesse maximale des essais. Nous souhaitons par ailleurs tester deux vitesses d'agitation éloignées, pour évaluer si ce paramètre est influent. Les deux valeurs testées sont alors 300 et 1500 tours/min.

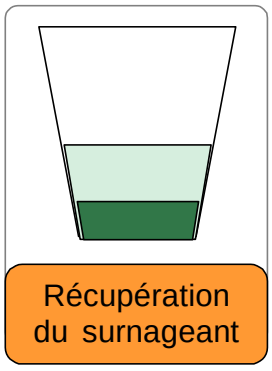
Les différentes étapes de notre protocole expérimental sont présentées sur la *Figure III-1*.

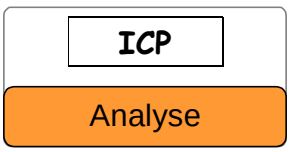
La soude est ajoutée aux différentes solutions métalliques à l'aide du titrateur automatique, Les conditions du dosage en terme de vitesse d'agitation et de pH sont fixées. A l'issue d'un essai de précipitation, la solution est répartie dans plusieurs tubes à centrifuger. Après centrifugation pendant 15 minutes à 1500 tours/min, le surnageant est récupéré pour subir une analyse ICP. Pour certains tubes, deux prélèvements de 10 mL chacun peuvent être réalisés, afin de constituer deux échantillons « identiques » pour évaluer la répétabilité des analyses.











1) Préparation des solutions monométalliques par pesée et dilution. Prélèvement de 10 mL de ces solutions pour analyser la concentration initiale en métaux par ICP.

2) Préparation des solutions : prélèvement à la pipette ou à la burette d'un volume donné des solutions du mélange (selon la proportion), pour un volume total de 50 mL.

3) Rinçage de la sonde pH, de la tige de l'agitateur et du tuyau d'injection de la soude et 5 rinçages de la burette

4) Etalonnage de l'électrode pH + configuration de l'essai (pH, vitesse, mode point final (EP) absolu, dynamique…)

5) Homogénéisation de la solution à doser avant dosage: 5 min

6) Titration : ajout de soude 1 M jusqu'à obtention du pH de consigne

7) Agitation du contenu du bécher après réaction pour assurer l'homogénéité de la solution avant sa répartition dans les tubes à centrifuger (une solution issue d'un même dosage est partagée en 2 à 3 tubes)

8) Suivi de l'évolution de certains paramètres pendant l'essai : volume versé, pH correspondant, durée

9) Centrifugation des solutions dosées réparties dans les différents tubes à 4500 tours/min pendant 15 min pour une bonne séparation des phases

10) Récupération du surnageant à la seringue dans tous les tubes à centrifuger

11) Analyse de la concentration résiduelle en métal par spectroscopie à plasma à couplage inductif ou ICP (après acidification de l'échantillon)

Concentration résiduelle en métal (mg/L)

Figure III-1 : Protocole expérimental

La matrice des expériences réalisées est présentée en partie II, nous traiterons ici, directement l'observation et l'analyse des résultats.

III.1.1.3 Observations et interprétations des résultats obtenus

Une vérification de la répétabilité des résultats est effectuée notamment entre deux échantillons issus de la même manipulation mais séparés pour les besoins de la centrifugation. Une deuxième analyse ICP est par ailleurs réalisée d'une part en cas d'incohérence et d'autre part pour des échantillons pris au hasard pour vérifier la répétabilité d'une analyse à l'autre. Globalement, les résultats peuvent être considérés comme cohérents (annexe III-1). Le *Tableau III-2* présnte les expériences pour le mélange Zn/Ni.

Tableau III-2 : Expériences pour le mélange zinc/nickel

Paramètres théoriques*				Concentration en métal (ppm)				Réduction = concentration précipitée		Rendement de précipitation	
pH	vitesse (tours/min)	proportions		initiale		finale (analyse 1)					
		Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni
9.2	300,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,1	23,1		562,9		1,0
9.2	300,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,1	23,4		562,6		1,0
10.8	300,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,0	0,1		586,0		1,0
10.8	300,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,0	0,1		585,9		1,0
9.2	1500,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,1	14,3		571,7		1,0
9.2	1500,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,2	13,2		572,8		1,0
10.2	1500,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,0	0,2		585,8		1,0
10.2	1500,0	0,0	100,0	3,1	586,0	0,0	0,2		585,8		1,0
9.8	300,0	100,0	0,0	577,0	0,0	0,3	0,0	576,7		1,0	
9.8	300,0	100,0	0,0	577,0	0,0	0,3	0,0	576,7		1,0	
10.8	300,0	100,0	0,0	577,0	0,0	2,3	0,0	574,7		1,0	
10.8	300,0	100,0	0,0	577,0	0,0	2,1	0,0	574,9		1,0	
9.2	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	4,3	0,0	572,7		1,0	
9.2	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	3,6	0,1	573,4		1,0	
9.2	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	1,3	0,0	575,7		1,0	
9.2	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	1,5	0,0	575,5		1,0	
10.8	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	1,9	0,0	575,1		1,0	
10.8	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	1,6	0,0	575,4		1,0	
10.8	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	0,4	0,0	576,6		1,0	
10.8	1500,0	100,0	0,0	577,0	0,0	0,5	0,0	576,5		1,0	
9.2	300,0	75,0	25,0	433,5	146,5	0,3	0,4	433,3	146,1	1,0	1,0
9.2	300,0	75,0	25,0	433,5	146,5	0,3	0,5	433,2	146,0	1,0	1,0
10,0	300,0	50,0	50,0	290,1	293,0	0,2	0,3	289,9	292,8	1,0	1,0
10,0	300,0	50,0	50,0	290,1	293,0	0,2	0,2	289,9	292,8	1,0	1,0
10,0	1500,0	50,0	50,0	205,1	293,0	0,1	0,1	205,0	292,9	1,0	1,0
10,0	1500,0	50,0	50,0	205,1	293,0	0,1	0,1	205,0	292,9	1,0	1,0
10.8	1500,0	25,0	75,0	146,6	439,5	0,0	0,1	146,6	439,4	1,0	1,0
10.8	1500,0	25,0	75,0	146,6	439,5	0,1	0,1	146,5	439,4	1,0	1,0

*conditions expérimentales en annexe

métal à l'état de traces

L'observation des résultats montrent que les rendements de précipitation sont globalement très élevés pour tous les mélanges testés, avec des valeurs souvent proches de 100%. Les manipulations portent sur des solutions synthétiques et se déroulent en laboratoire, dans des conditions préalablement choisies comme optimales. Ce résultat était donc attendu.
Néanmoins, pour les mélanges Ni/Zn, les rendements de précipitation sont maximaux et ne varient donc pas avec les paramètres de pH, de proportion, de vitesse et de temps testés. Le nickel et le zinc seuls en solution ont des pH de

précipitation très proches. Ceci pourrait expliquer que la proportion n'ait pas d'impact significatif et que la précipitation se fasse très bien indépendamment des paramètres opératoires sur les plages testées.

L'observation des résultats des expériences réalisées pour l'établissement des modèles montrent que dans près d'un tiers des cas, les rendements de précipitation des métaux, obtenus pour t=0h sont supérieurs à ceux pour t=24h. Il semblerait qu'une augmentation du délai avant centrifugation (c'est-à-dire le laps de temps séparant la fin de la précipitation, de la centrifugation) entraîne pour ces essais, une augmentation de la quantité résiduelle (pour une même quantité initiale). Nous avons cherché à expliquer dans quelle mesure le temps pouvait avoir un impact sur le rendement de précipitation et quel phénomène pourrait en être à l'origine.

Comme le montre la *Figure III-2*, deux hypothèses peuvent être avancées :

- une solubilisation du CO_2 pourrait être à l'origine d'une modification de pH provoquant une dissolution du précipité. Afin de vérifier cette hypothèse, des expériences sont réalisées sous atmosphère inerte. Il est aussi pertinent de faire un suivi du pH pendant le laps de temps séparant la fin du dosage de la centrifugation ;
- pour la deuxième hypothèse, nous postulons que du liquide plus concentré est emprisonné au sein du précipité et qu'avec le temps, un phénomène de diffusion vers le milieu extérieur se produit, provoquant une augmentation de la concentration en métal dans la solution. Un suivi de la concentration résiduelle en fonction du temps, à t=0h et t=24h est réalisée afin de confirmer cette hypothèse.

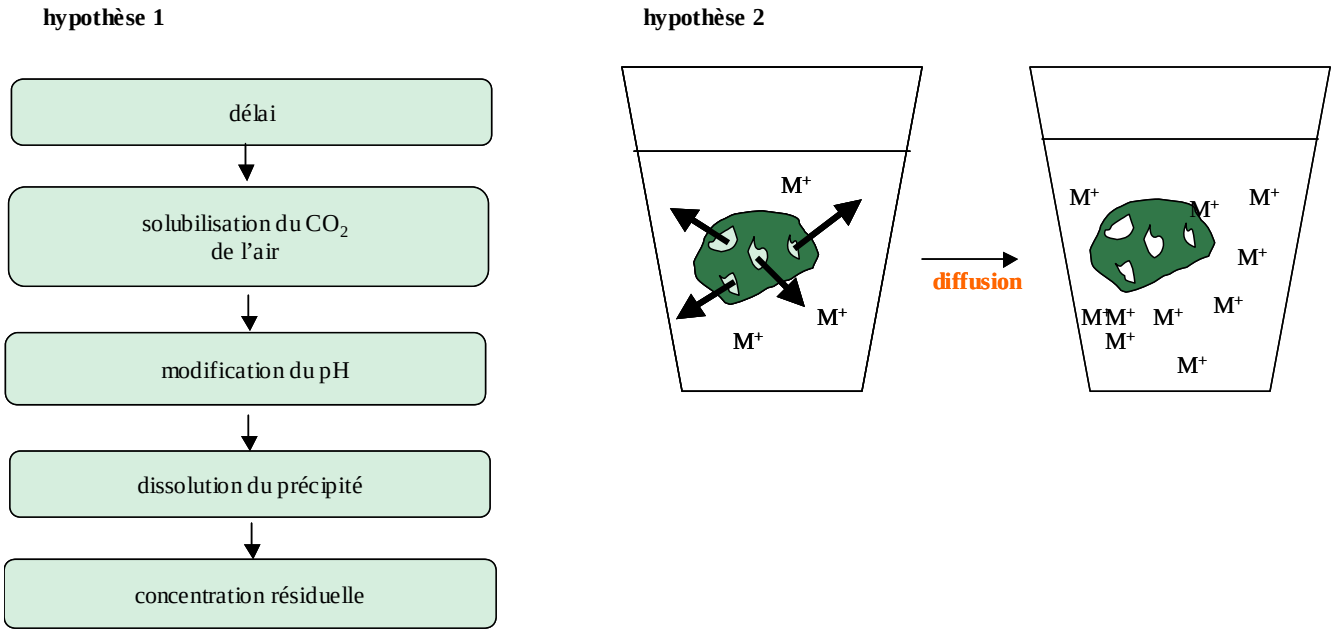


Figure III-2 : : Hypothèses pour l'impact du délai entre précipitation et centrifugation sur le rendement de précipitation

Une autre observation concerne la vitesse d'agitation. La lecture des résultats montre que pour 85% des essais, les rendements de précipitation sont identiques pour des fréquences d'agitation différentes (300 et 1500 tours/min).

Les 15% restant sont à attribuer à trois expériences portant sur le mélange Ni/Cr. Il n'est cependant pas possible de conclure sur la nature de l'impact de la vitesse.

Afin de tester la répétabilité des résultats obtenus, une nouvelle série d'essais pour t=0 est réalisée pour tous les mélanges métalliques. Les nouveaux résultats obtenus confirment ces premières observations.

a - Essais sous atmosphère inerte

Deux séries de manipulations avec des paramètres opératoires identiques sont menées respectivement dans des conditions « normales » et sous atmosphère inerte (N_2). Une comparaison des rendements de précipitation pour les essais témoins et ceux sous atmosphère inerte permet de tester l'hypothèse de solubilisation du CO_2. Toutes les solutions contiennent 50% en moles, de chacun des deux métaux du mélange. L'agitation se fait à 300 tours/min et t=0h. Le pH de consigne est fixé à 10 pour les 6 essais Zn/Ni et à 6,4 pour ceux de Zn/Cr et Ni/Cr. Avant le dosage, la solution métallique est agitée pendant 5 min à 1900 tours/min pour s'assurer d'une bonne homogénéisation. Le pH de consigne atteint, la solution homogénéisée subit une centrifugation à 4500 tours/min pendant 15 min, dans des tubes bouchés pour les essais sous atmosphère inerte. Des mesures de pH et de conductivité sont ensuite effectuées sur les surnageants, avant leur analyses par ICP (annexe III-2).

Les solutions initiales des essais portant sur un même mélange métallique ont toutes la même quantité de chacun des métaux (mêmes proportions molaires et mêmes solutions mères). Il est alors possible de comparer directement la quantité en métal précipitée, par différence entre la quantité initiale et la quantité résiduelle, toutes deux mesurées, sans avoir recours au rendement de précipitation. Nous avons vérifié que les résultats pour les échantillons issus du même dosage, mais séparés lors de la centrifugation étaient très proches. Pour les conditions « normales » ou sans oxygène, la répétabilité des résultats pour les essais réalisés à l'identique est bonne (faibles écarts-types).

Enfin, un test de Student et un test de Fischer sont réalisés pour comparer respectivement la moyenne et la variance des quantités précipitées dans les deux conditions testées. Au seuil de confiance $\partial = 0,1$, les moyennes des deux séries sont significativement égales (p-values>0,1). Selon le résultat du test de Fischer, les variances sont égales sauf pour les mélanges métalliques contenant du zinc. Les résultats montrent que la baisse du rendement de précipitation n'est vraisemblablement pas imputable à une solubilisation du CO_2 de l'air ; néanmoins nous ne pouvons pas conclure avec certitude pour les mélanges comportant du zinc (annexe III-2).

b - Mise en évidence d'un phénomène de diffusion

La première hypothèse n'a pas été validée. Une étude préliminaire a alors été menée pour vérifier l'existence éventuelle, d'un phénomène de diffusion de la solution "emprisonnée" dans le précipité, vers le milieu extérieur. L'étude concerne la précipitation de 50 mL de solutions Ni/Cr, 50% en mole, par de la soude 1M.

La vitesse d'agitation est de 900 tours/min (valeur médiane) et le pH à atteindre est de 6,4. Il s'agit du pH de précipitation optimal du chrome dans un mélange 50/50 Ni/Cr, selon les résultats des expériences réalisées précédemment. Pratiquement le pH réellement atteint est 6,7.

La solution est maintenue sous agitation et un suivi du pH est réalisé avec un relevé toutes les 5 minutes sur 24h. Le pH reste constant à une valeur de 6,7 sur toute la durée de la manipulation, laissant supposer que le précipité ne se dissout pas.
Une fois le pH atteint, la solution métallique est ensuite centrifugée à 1500 tours/min pendant 15 minutes. Le surnageant est récupéré pour être analysé.

Les résultats mettent en évidence une différence importante entre les surnageants prélevés à t=0 et t= 24h. Ainsi comme le montre le *Tableau III-3*, après 24h, la concentration résiduelle en chrome a été multipliée par 14, alors que pour le nickel le facteur est de 20 (annexe III-2).

Tableau III-3 : Comparaison des échantillons à t=0h et=24h

Echantillon	Ni(ppm)	Cr(ppm)
0h	0,03	0,03
24h	0,63	0,44

Ceci peut être expliqué par un phénomène de diffusion des éléments piégés dans la structure de la phase solide vers le surnageant.

Les résultats obtenus par le LMI confirment cette hypothèse. En effet, comme il a déjà été mentionné, ce laboratoire spécialisé dans l'étude des matériaux inorganiques, a montré l'intérêt de réaliser plusieurs lavages successifs des précipités métalliques pour "récupérer" les ions piégés dans la structure cristalline et ainsi doser tous les ions en solution.

Conclusion

A l'issue des manipulations de dosage, les surnageants analysés par ICP montrent des concentrations en métaux cohérentes. La différence entre les valeurs obtenues à t=0 et t=24h n'est pas imputable à une solubilisation du CO_2 de l'air. L'autre hypothèse est par contre vérifiée, les résultats de l'étude montrent que le temps a un effet négatif sur la valeur des rendements de précipitation relevés à t=0. L'ensemble des valeurs expérimentales obtenues va en outre servir de « fondement » à la construction des modèles.

III.1.2 Elaboration des modèles

Les équations liant les facteurs opératoires et le rendement de précipitation sont établies à partir d'une régression linéaire. L'ensemble du traitement se faisant avec l'outil Matlab.

III.1.2.1 Préambule à l'élaboration des modèles

a - Rappel des objectifs de la problématique

Les objectifs recherchés entrent dans deux catégories, celle du criblage et celle des surfaces de réponse.
Le criblage permet :

- d'étudier l'impact, l'influence des conditions opératoires sur la réponse soit le rendement de précipitation : « Les facteurs sont-ils influents ? »
- de hiérarchiser les paramètres de la précipitation. Il faut alors quantifier les effets afin d'établir une relation d'ordre.
- de sélectionner des facteurs influents parmi un certain nombre de facteurs, pour une étude de modélisation et d'optimisation (surface de réponse).

L'utilisation des surfaces de réponses permet de répondre à différents objectifs :

- explicatif, en cherchant à construire un modèle le plus juste possible (proche du phénomène) afin de comprendre le lien qui existe entre les facteurs et la réponse.
- prédictif dans le sens où nous voulons connaître la réponse en d'autres points que les points expérimentaux du domaine d'étude.
- d'optimisation afin de connaître la combinaison de facteurs expérimentaux qui optimisent la quantité en métal précipité.

b - Conditions d'établissement des modèles

L'ensemble de la démarche mise en œuvre pour aboutir aux modèles fait l'objet de la partie II, néanmoins il apparaît nécessaire d'en rappeler brièvement l'essentiel.

En outre, la matrice des expériences réalisées a été définie à l'aide du plan d'expériences déterminé au préalable. Des points expérimentaux ont été ajoutés au plan expérimental initial recommandé, pour mieux couvrir la partie centrale du domaine, zone la plus importante de notre étude. Cette modification entraîne une diminution des propriétés statistiques propres au plan initial.

Comme il a déjà été mentionné, le modèle proposé est un modèle polynomial de degré 2 intégrant les interactions d'ordre 2 (modèles les plus couramment utilisés dans le cas des surfaces de réponse), obtenu par suite d'une régression linéaire multiple.

Afin de proposer un tel modèle, de façon réaliste, la réponse doit être continue et régulière. Nous faisons l'hypothèse que tel est le cas pour le rendement de précipitation.

Six modèles expérimentaux sont établis, soit un par métal, zinc, nickel ou chrome selon le cas, dans chacun des trois mélanges bimétalliques. Les plans expérimentaux servant de base à l'établissement de ces équations comportent des points avec une proportion de 100% d'un des deux métaux du mélange. Bien que s'agissant de solutions monométalliques, les analyses ICP montrent la présence des deux autres métaux à l'état de traces. L'impureté des poudres

utilisées pour élaborer les solutions peut expliquer ce résultat. En outre, il paraît incohérent d'établir des modèles de précipitation pour les métaux en quantité résiduelle, c'est pourquoi les essais où le métal vaut 0% (en proportion) sont exclus lors de l'élaboration de ces modèles.

Dans un premier temps, les points à 100% sont par contre pris en compte pour établir les équations, du fait de l'hypothèse d'une réponse continue. De plus, (faute d'informations précises sur le sujet) l'évolution du rendement de précipitation par rapport au pH peut être représentée par un modèle quadratique pour des mélanges de deux métaux, en considérant le lien entre rendement et métaux seuls, comme pouvant être approximer par une relation du second degré. Par la suite, les expériences supplémentaires concernent uniquement les cas de mélanges.

En outre, sous Matlab, une interface présentant les éléments statistiques s'affiche à chaque modélisation. Ce document permet ainsi de connaître la significativité et la justesse du modèle face aux résultats expérimentaux mais aussi la valeur des facteurs dans l'équation et leur significativité.

c - Approche statistique des résultats

L'interface contenant les éléments statistiques, obtenus après le traitement des données sous Matlab, comporte trois parties :

- la partie supérieure « table d'analyse de variance » donne des informations sur le modèle dans sa globalité ;
- la partie centrale « coefficients » permet d'évaluer la qualité du modèle. Elle contient l'estimation de l'écart type de l'erreur qui donne l'incertitude du modèle (ROOT MSE) et les deux indicateurs de qualité de l'ajustement du modèle, R^2 et R^2 ajusté (R^2 adj). (R-square et R-sq(adj)) ;
- la partie inférieure « paramètres estimés » contient les coefficients de l'équation. Elle présente les paramètres de la partie linéaire : la première colonne (coeff) contient les estimations des paramètres, la deuxième (Stdev) l'écart-type de l'estimateur. La troisième colonne (t-ratio) correspond au rapport entre le coefficient et son écart type. Il s'agit d'un nombre sans dimension que nous pouvons analyser comme grand (éloigné de 0) ou petit (proche de 0) intrinsèquement.
  Enfin les p-valeurs (résultat du test de Student) constituant la dernière colonne indiquent la significativité des facteurs. Usuellement si le t ratio est compris entre [-2 ,2] (ce qui est traduit par une grande p-valeur), l'erreur commise sur l'estimation est grande, aucune conclusion ne peut être apportée sur la valeur du coeff.

La *Figure III-3* présente les trois sections de l'interface obtenue pour le zinc dans le mélange Zn/Ni. Les interfaces de tous les mélanges sont en annexe III-3.

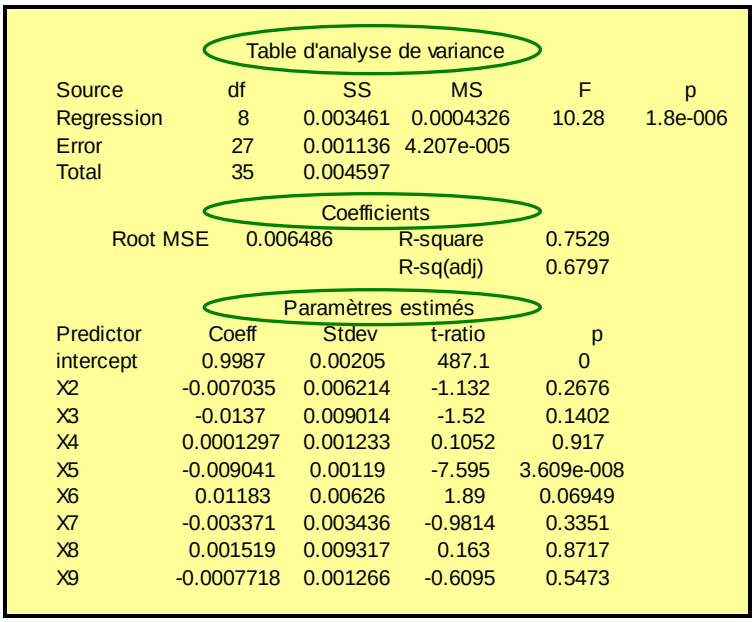


Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	0.003461	0.0004326	10.28	1.8e-006
Error	27	0.001136	4.207e-005		
Total	35	0.004597			

Coefficients

Root MSE	0.006486	R-square	0.7529
		R-sq(adj)	0.6797

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	0.9987	0.00205	487.1	0
X2	-0.007035	0.006214	-1.132	0.2676
X3	-0.0137	0.009014	-1.52	0.1402
X4	0.0001297	0.001233	0.1052	0.917
X5	-0.009041	0.00119	-7.595	3.609e-008
X6	0.01183	0.00626	1.89	0.06949
X7	-0.003371	0.003436	-0.9814	0.3351
X8	0.001519	0.009317	0.163	0.8717
X9	-0.0007718	0.001266	-0.6095	0.5473

Figure III-3 : Interface obtenue pour la modélisation du zinc dans le mélange nickel/zinc

III.1.2.2 Qualité des modèles établis

La qualité des modèles peut être appréhendée d'une part par une estimation des résidus et d'autre part par des indicateurs d'ajustement et de significativité.

a - Estimation des résidus

Chaque essai de modélisation s'accompagne d'une estimation des résidus, soit de l'écart entre les rendements de précipitation obtenus à partir des résultats expérimentaux et ceux calculés par le modèle soit :

Résidus = rendement de précipitation expérimental – réponse du modèle (rendement de précipitation du modèle). Nous avons supposé que l'erreur était gaussienne centrée sur 0 et de variance s^2.

Une observation et une analyse rapide de ces résidus permettent d'avoir une première idée de la qualité des modèles établis. L'observation des résidus montre des écarts globalement très faibles entre les modèles et les résultats expérimentaux, synonyme d'une bonne représentation de la « réalité expérimentale » par les modèles.

L'analyse des résidus va aider à affiner et à nuancer ce constat. La répartition de la valeur des résidus par rapport à zéro permet de connaître la tendance du modèle à :

- ✓ sous-estimer les rendements expérimentaux, si la majorité des résidus est supérieure à 0 ;
- ✓ sur-estimer ces rendements si la majorité des résidus est inférieure à 0.

Si les résidus sont globalement répartis de façon homogène, le modèle est dit « équilibré ».

Nous savons qu'en moyenne les résidus sont nuls (le modèle a été ajusté pour passer entre les points expérimentaux donc il y a autant de résidus négatifs que positifs). En conséquence, il s'agira de sous-estimations ou des sur-estimations par zone, car on sait qu'en moyenne les résidus sont nuls.

Pour les modèles du chrome dans le mélange Zn/Cr et du zinc dans le mélange Zn/Ni, la majorité des résidus des essais réalisés est positive c'est-à-dire que les valeurs expérimentales sont supérieures à celles calculées par le modèle. Cela signifie que globalement, les deux modèles sous-estiment légèrement les résultats obtenus lors des manipulations. Pour les autres cas de l'étude, le nombre de résidus positifs et négatifs s'équilibre, garantissant une meilleure qualité des modèles établis (annexe III-4).

Un autre signe de qualité du modèle est une répartition homogène des résidus en fonction du pH, car elle garantie l'indépendance de ces deux entités. En outre, les graphiques obtenus pour le chrome dans le mélange Zn/Cr et le nickel dans le mélange Ni/Cr laissent supposer une corrélation entre le pH et la valeur des résidus. En effet, des tendances se dégagent dans la répartition des résidus selon le pH. Pour les autres cas, les résidus sont répartis de façon homogène.

La *Figure III-4* présente un exemple de répartition homogène avec le cas du zinc dans le mélange Zn/Ni. Les représentations pour les autres modèles ainsi que les calculs associés sont insérés en annexe III-4.
En fait, R^2 (*Figure III-3*) est le rapport entre la variance expliquée par le modèle et la variance totale. Si R^2 est proche de 1 la variance expliquée par le modèle est proche de la variance totale, autrement dit la variance résiduelle est petite par rapport à la variance totale. Des résidus faibles correspondent alors à une valeur de R^2 proche de 1.

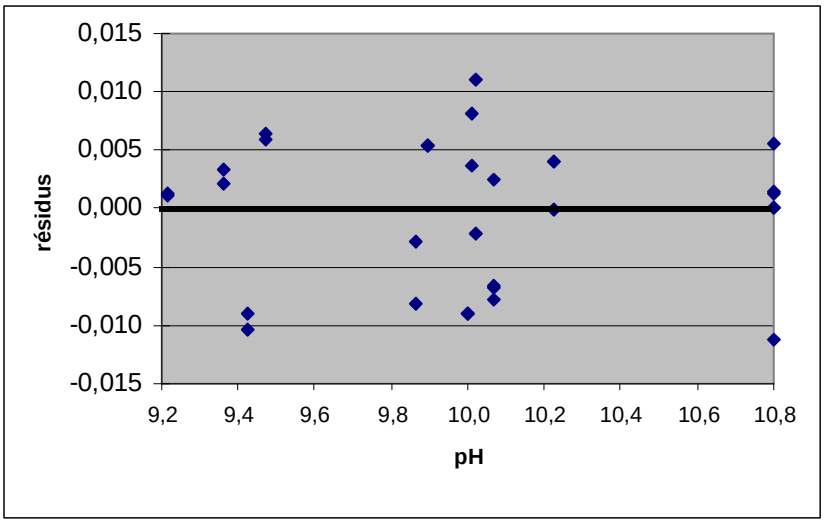


Figure III-4 : Représentation des résidus pour le zinc dans le mélange Ni/Zn

La *Figure III-4* montre une bonne répartition des résidus selon le pH. La variance est constante pour les trois zones de pH (autour de 9,4, de 10 et de 10,8).
Il peut ensuite être intéressant de calculer la moyenne des résidus. Pour cinq des six modèles, la moyenne est inférieure à 4%, et témoigne d'un faible écart entre l'expérience et le modèle. A contrario, pour le nickel dans le mélange Ni/Cr, la moyenne dépasse 10%. Le modèle est ainsi globalement moins proche des résultats expérimentaux que pour les autres mélanges. La forme en x^2 est peut

être moins adaptée pour le nickel quand il est associé au chrome. Mais la moyenne à elle seule, ne donne pas une interprétation complète des résidus, car elle ne permet pas de voir d'éventuelles valeurs extrêmes. Les résidus peuvent être classés dans des intervalles de valeur : [0% ; 1%[, [1% ; 2%[, [2% ; 5%[, [5% ; 10%[, [10% ; 20%[, [20% et plus]. Le *Tableau III-4* récapitule pour chaque mélange, la répartition des résidus dans ces intervalles (annexe III-4).

Tableau III-4 : Répartition des résidus pour chaque métal dans les différents mélanges

			classes					
			<1%	<2%	<5%	<10%	<20%	20% et plus
Mélange Zn/Cr	Zn	fréquence	8	7	9	10	1	0
	Cr		8	7	17	5	4	0
Mélange Ni/Cr	Ni		0	2	5	1	17	2
	Cr		8	8	15	5	0	0
Mélange Zn/Ni	Zn		33	3	0	0	0	0
	Ni		12	12	7	0	0	1

Les histogrammes de la fréquence des résidus par intervalle montrent que la majorité des résidus est inférieure à 5%, excepté pour le nickel dans le mélange Ni/Cr avec, comme le montre la *Figure III-5*, plus de la moitié des résidus entre [10 ; 20%[. Là encore le modèle en x² semble moins adapté pour ce cas. La *Figure III-6* témoigne que les résidus pour le zinc dans le mélange Ni/Zn se répartissent uniquement dans les deux premières classes.

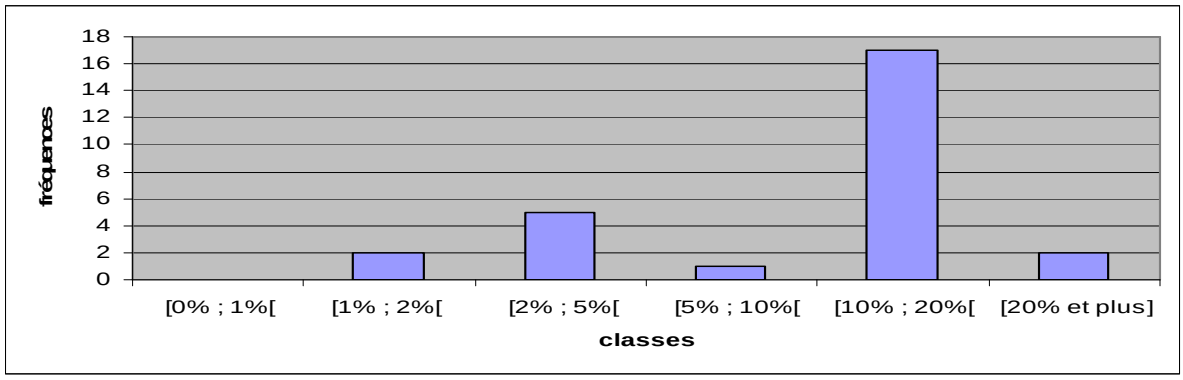


Figure III-5 : Répartition des résidus par classes, pour le nickel dans Ni/Cr

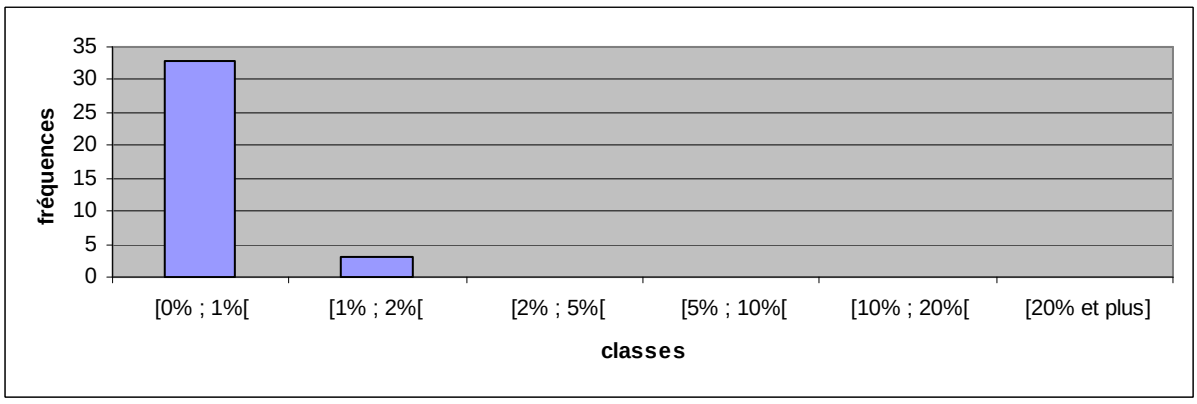


Figure III-6 : Répartition des résidus par classes, pour le zinc dans Ni/Zn

Globalement, nous pouvons considérer les résidus comme faibles pour l'ensemble des modèles établis. Néanmoins, aux vues de certains résidus obtenus, les résultats expérimentaux sont moins bien ajustés par le modèle du nickel dans le mélange Ni/Cr que par les autres modèles permettant un ajustement très correct. La forme en x² semble ainsi mal adaptée à ce mélange. Le *Tableau III-5* présente un récapitulatif des éléments de l'analyse des résidus.

Tableau III-5 : Principaux éléments de l'analyse des résidus

		répartition des résidus par rapport au pH	résultats expérimentaux par rapport aux résultats du modèle	moyenne des résidus (%)
Mélange Zn/Cr	Zn	homogène	équilibre	3
	Cr	non homogène	sous-estmation	4
Mélange Ni/Cr	Ni	non homogène	équilibre	12
	Cr	homogène	équilibre	3
Mélange Zn/Ni	Zn	homogène	sous-estmation	0
	Ni	homogène*	équilibre	2

* malgré un résidu très éloigné, du fait d'un point expérimental certainement aberrant

L'observation et le traitement des résidus aident à s'assurer de l'adéquation entre les résultats expérimentaux et les réponses du modèle. Mais ce sont les indicateurs R^2 et surtout R^2 ajusté qui permettent de juger rigoureusement de la qualité de l'ajustement. Après une brève présentation, ces deux indicateurs sont analysés pour les modèles établis.

b - Indicateurs de qualité de l'ajustement du modèle, R^2 et R^2 ajusté (R^2 adj)

Soit la relation ou formule d'analyse de variance [Helbert C., 2004] :

$$SST = SSR + SSE$$

Avec, STT : la somme des carrés de la réponse observée (« Sum of Squares Total »),

SSR : la somme des carrés de la réponse estimée (« Sum of Squares of the Regression »),

SSE : la somme des erreurs au carré (« Sum of Squares of the Error »).

Équation III-1 : Formule d'analyse de variance

L'Équation III-1 signifie que la variabilité de la réponse, appréhendée par SST se décompose en une somme de deux termes : SSR et SSE qui représentent respectivement, la part de variabilité expliquée par les facteurs et la part de variabilité que l'on ne sait pas expliquer.
Le modèle sera donc correct si la part de variabilité expliquée (SSR) est grande. Nous déterminons le coefficient R^2 comme :

$$R^2 = \frac{SSR}{SST}$$

Équation III-2 : Expression du coefficient R²

Selon l'*Équation III-2*, plus R^2 est proche de 1 et plus les facteurs expliquent correctement la réponse. Néanmoins R^2 augmente systématiquement avec le nombre de facteurs. Le coefficient R^2 ajusté (R^2adj) est alors établi par l'*Équation III-3*.

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{MSE}{MST}$$

Avec MST : la moyenne des carrés de la réponse observée (« Mean Square Total »),
MSE : la moyenne des erreurs au carré (« Mean Square Error »).

Équation III-3 : Expression du coefficient R^2_{adj}

Ce coefficient R^2 ajusté donne une indication de la qualité d'ajustement du modèle indépendamment du nombre de facteurs. Il permet de comparer les différents modèles pour les trois solutions métalliques étudiées. (§d -)

c - Significativité du modèle dans sa globalité ou interprétation de la p-valeur

La p-valeur se trouve dans la partie supérieure de la table, colonne de droite.
Soit l'hypothèse statistique nulle suivante (indiquant que le modèle n'est pas significatif)

Ho : $\beta_1 = \beta_2 = \ldots = \beta_j = 0$ (avec β les coefficients de l'équation du modèle estimés)

p est le résultat du test statistique.
La règle de décision d'un test statistique avec une p-valeur est la suivante :
(rq : pour la significativité du modèle, il s'agit du test de Fischer)

- Si p est nulle alors on rejette Ho → significativité du modèle
  La décision est presque certaine
- Si p est petite (quelque %) alors on rejette Ho → significativité du modèle
  La décision n'est pas sûre
- Si p est forte alors on accepte Ho → non significativité du modèle

Conclusion

La significativité du modèle (ou des facteurs) est établie uniquement à partir des points expérimentaux ayant servi à construire le modèle (≠ justesse). Un modèle est significatif (correctement estimé) quand la part qu'il explique est plus importante que la part non expliquée pour un certain degré de confiance c'est-à-dire SSR >> SSE.

Ainsi il faut distinguer la significativité correspondant à l'exactitude par rapport aux points expérimentaux, de la justesse qui consiste en une validation du modèle avec d'autres points.

d - Qualité du modèle

Une comparaison de la qualité des modèles est faite dans le *Tableau III-6* pour les différents mélanges métalliques.

Tableau III-6 : Comparaison des p-valeurs et des indicateurs de qualité de l'ajustement des modèles

		p (modèle)	R^2	R^2 adj
Mélange Zn/Cr	Zn	0	0,974	0,966
	Cr	$2,998*10^{-14}$	0,9054	0,8818
Mélange Ni/Cr	Ni	$6,832*10^{6}$	0,8461	0,776
	Cr	$1,11*10^{16}$	0,9585	0,9461
Mélange Zn/Ni	Zn	$1,8*10^{-6}$	0,7529	0,6797
	Ni	$6,98*10^{-8}$	0,8644	0,8151

Dans tous les cas, p est extrêmement faible voire nulle. Les modèles sont ainsi largement significatifs. Le meilleur ajustement est obtenu pour le zinc dans le mélange Zn/Cr, alors que c'est pour ce même métal dans le mélange Zn/Ni, qu'il est le moins bon. Comme il a été précisé lors de l'observation des résultats, la variance des rendements de précipitation obtenus pour ce mélange est trop faible pour être expliquée par un modèle. Ceci explique la faible valeur de R^2. Un modèle ne se justifie pas pour le zinc dans Ni/Zn, car l'impact des facteurs sur la réponse est trop faible : les rendements de précipitation sont tous à 100% (à 0,001 près) quelque soit les valeurs des conditions opératoires.

Conclusion : la lecture des différentes tables statistiques montre que globalement, les modèles sont largement significatifs, vu que les p-valeur sont très faibles (dont l'une nulle). Pour l'ensemble des mélanges, un indicateur R^2 fort montre que l'ajustement du modèle est correct. La part de variation expliquée par les modèles se situe ainsi entre 76 % et 97% (valeurs légèrement supérieures à celles communément obtenues).

e - Paramètres estimés

L'interface obtenue pour chaque mélange (*Figure III-3*) comporte une section intitulée « paramètres estimés ». Elle présente l 'ensemble des variables explicatives prises en compte dans le modèle de régression ; « intercept » correspond à la constante et les autres variables représentent les facteurs, les interactions de deux facteurs ou le carré d'un facteur comme suit :

X2 : pH
X3 : proportion
X4 : vitesse
X5 : temps
X6 : pH*proportion
X7 : pH^2
X8 : $proportion^2$
X9 : vitesse*temps

```
Taux de précipitation = β(1)+
β(2)X2+β(3)X3+β(4)X4+β(5)X5+β(6)X6+β(7)X7+β
(8)X8+β(9)X9
```

Une faible variation du rendement de précipitation observée pour une variation des facteurs entre leurs valeurs limites est confirmée par l'obtention de coefficients très petits, inférieurs à 1. Ainsi pour le zinc dans le mélange Ni/Zn (*Figure III-3*), les coefficients sont extrêmement faibles et la constante plus élevée, explique à elle seule la quasi totalité du lien entre les facteurs et la réponse. A partir de l'estimation des paramètres, les équations reliant le rendement de précipitation à l'ensemble des paramètres testés sont alors déterminées.

f - Estimation des paramètres et établissement des équations

En premier lieu, l'établissement des équations s'est fait à partir de matrices codées (variables centrées réduites).

Par ailleurs, tous les effets des paramètres ne peuvent pas être estimés, car le plan d'expériences D-optimal de référence a été modifié pour les besoins de notre étude. D'un point de vue mathématique (pour la matrice codée) il se pose un problème d'inversibilité (colonnes identiques). En supprimant des colonnes et donc des interactions entre les facteurs, la matrice est stabilisée numériquement. Les facteurs non considérés sont par ailleurs des éléments que nous ne tenions pas à estimer au départ soit : vitesse^2, temps^2, vitesse x proportion, vitesse x pH.

Le recours au codage des facteurs permet de comparer l'importance de l'effet des facteurs les uns par rapport aux autres et de les hiérarchiser, vu que les variables sont adimensionnées. Le codage est indispensable, car les variables sont indépendantes, non homogènes au niveau des unités ; il est donc nécessaire d'établir des échelles identiques.

Les équations codées obtenues à l'issue du traitement des données sous Matlab sont présentées ci-après.

Pour éviter une écriture trop lourde de ces équations, les paramètres sont arrondis à deux chiffres après la virgule. Les facteurs dont la valeur des paramètres est inférieure à 10^{-2} ne figurent donc pas dans les équations qui suivent. Mais ils ne sont pas nuls.

Rendement de Zn précipité $_{/Zn_Cr}$ = 1,01 - 0,09 pH - 0,36 propo - 0,02 vitesse + 0,44 pH * propo + 0,25 pH² - 0,39 propo² - 0,03 vitesse*temps

Rendement de Cr précipité $_{/Zn_Cr}$ = 1,00 + 0,02 pH + 0,02 propo + 0,02 temps - 0,15 pH * propo - 0,04 pH² - 0,16 propo²

Rendement de Ni précipité $_{/Ni_Cr}$ = 0,83 + 0,04 pH + 0,01 propo - 0,08 vitesse - 0,05 temps - 0,30 pH * propo - 0,01 pH² - 0,21 propo² - 0,10 vitesse*temps

Rendement de Cr précipité $_{/Ni_Cr}$ = 1,01 + 0,03 pH + 0,07 propo - 0,02 temps - 0,16 pH * propo - 0,12 pH² - 0,03 propo2 - 0,02 vitesse*temps

Rendement de Zn précipité $_{/Zn\ Ni}$ = 1,00 - 0,01 pH - 0,01 propo - 0,01 temps + 0,01 pH * propo

Rendement de Ni précipité $_{/Zn\ Ni}$ = 1,00 + 0,01 pH + 0,02 propo - 0,01 vitesse- 0,02 temps - 0,02 pH * propo - 0,03 pH² - 0,01 vitesse*temps

Avec propo : la proportion initiale du métal considéré (%)
vitesse : la vitesse d'agitation (trs/min)
temps : le temps de maturation (h)
Rendement de métal précipité $_{/mélange}$: le rendement de métal précipité dans le mélange correspondant

Les coefficients des équations précédentes sont globalement extrêmement faibles. Cela signifie que les modèles traduisent « peu de chose », c'est-à-dire que les facteurs opératoires ont une influence assez limitée sur le rendement de précipitation. Ce rendement reste globalement très élevé du fait de solutions synthétiques et de conditions de laboratoire.

En outre, les relations codées ne reflètent aucune « réalité chimique ». Par conséquent, le décodage des équations des différents modèles est nécessaire. Pour obtenir l'écriture non codée, il n'est pas exacte de refaire les calculs en partant d'une matrice non codée. Cette dernière n'aurait pas les mêmes propriétés statistiques que la matrice codée. En effet, il a été déterminé au départ, une matrice codée orthogonale pour avoir une estimation de l'impact individuel des facteurs. En décodant la matrice, l'orthogonalité est perdue et il n'y a plus d'évaluation individuelle de l'impact du facteur, mais un effet corrélé. Et ainsi l'utilisation d'une matrice non codée donnerait une équation fausse et ne permettrait pas une estimation « juste » de la significativité des facteurs.

Le décodage des équations (codées) se fait en appliquant la relation de l'*Équation III-4*. Le détail du calcul est inséré en annexe III-5

$$facteur_{codé} = 2 \times \frac{facteur_{noncodé} - moyenne(facteur_{noncodé})}{maximum(facteur_{noncodé}) - minimum(facteur_{noncodé})}$$

Équation III-4 : Formule générale reliant l'écriture codée d'un facteur à sa forme non codée

Comme pour les équations codées, pour éviter une écriture trop lourde, les paramètres sont arrondis à deux chiffres après la virgule. Les facteurs dont la valeur des paramètres est inférieure à 10^{-2} ne figurent donc pas dans les équations qui suivent. Mais ils ne sont pas nuls.

Les équations non codées ainsi obtenues sont les suivantes :

Rendement de Zn précipité $_{/Zn_Cr}$ = 21,08 - 5,63 pH - 0,06 propo + 0,01 pH x propo + 0,39 pH^2

Rendement de Cr précipité $_{/Zn_Cr}$ = -3,21 + 1,04 pH + 0,03 propo - 0,07 pH^2

Rendement de Ni précipité $_{/Ni_Cr}$ = -2,07 + 0,58 pH + 82,81 propo – 0,01 temps - 0,01 pH x propo - 0,01 pH^2 - 0,83 $propo^2$

Rendement de Cr précipité $_{/Ni_Cr}$ = -8,50 + 2,71 pH + 0,03 propo - 0,19 pH^2

Rendement de Zn précipité $_{/Zn\ Ni}$ = -0,73 + 0,08 pH

Rendement de Ni précipité $_{/Zn\ Ni}$ = -3,65 + 0,89 pH - 0,01 propo - 0,04 pH^2

avec propo : la proportion initiale du métal considéré (%)
vitesse : la vitesse d'agitation (trs/min)
temps : le temps de maturation (h)
Rendement de métal précipité $_{/mélange}$: le rendement de métal précipité dans le mélange correspondant

En conclusion, les équations peuvent s'écrire à partir de données non codées, après une étape de décodage, mais le travail amont et l'interprétation doivent se faire à partir des variables centrées réduites (matrice codée).

g - Significativité et influence des facteurs considérés individuellement

L'interface de la *Figure III-3* comporte une colonne p-valeur. L'interprétation de ces p-valeurs permet alors d'évaluer la significativité des facteurs des équations, considérés individuellement.

Soit l'hypothèse nulle suivante (selon la terminologie empruntée à la théorie des tests statistiques) :
Ho : $\beta_j = 0$

Cette hypothèse indique que le $j^{ème}$ facteur n'est pas significatif.

Les p-valeurs, résultat du test statisque s'interprètent comme pour la p-valeur du test de Fischer. (Il s'agit ici du test de Student.) La colonne intitulée « t-ratio » contient l'ensemble des valeurs observées et la colonne « p » l'ensemble des valeurs associées.

En outre cette partie de l'interface est très intéressante car elle permet :

- de mettre en évidence les facteurs qui n'ont pas d'influence sur la réponse et donc de les éliminer,
- de quantifier les coefficients du modèle et de les comparer entre eux, sous réserve que les facteurs aient été judicieusement codés. Un facteur quantitatif (c'est le cas de tous les paramètres opératoires retenus) est codé entre 1 et –1 en le centrant par rapport à sa valeur moyenne et en le réduisant par la largeur de sa plage de variation (partie II).

La valeur de p nous indique si le facteur est significatif ou non, en fonction d'une limite fixée par l'utilisateur. Ainsi nous considérons un facteur comme étant significatif pour p<0,1. La règle de décision est qu'en dessous de 10%, l'hypothèse selon laquelle la distribution est vraie soit $\beta_j = 0$ (facteur non significatif) est rejetée.

Si le seuil est de 20% (risque de première espèce=0,2), alors les facteurs sont considérés comme faiblement significatifs. Ceci correspond à p<0,2.

Rigoureusement, il s'agit en fait d'examiner statistiquement l'influence d'un facteur. Cette influence est « significative » pour un facteur dont la p-valeur est toute petite.

Comme le montre le *Tableau III-7*, les facteurs considérés comme significatifs et faiblement significatifs, diffèrent en fonction du mélange métallique considéré. Et au sein d'un mélange donné, les facteurs influents ne sont pas les mêmes pour les deux métaux.

Tableau III-7 : Récapitulatif de la significativité des facteurs, obtenue à partir des matrices codées

		pH	proportion	vitesse	temps	pH x proportion	pH²	proportion²	vitesse x temps
Mélange Zn/Cr	Zn	\	X		X	X	X	X	X
	Cr				X	X	\	X	
Mélange Ni/Cr	Ni			\					X
	Cr				X	X	X		X
Mélange Zn/Ni	Zn		\		X	X			
	Ni			\	X		X		X

X : facteurs significatifs (p<0,1)
**** : facteurs faiblement significatifs c'est-à-dire p<0,2
: facteurs non significatifs

g.1 - Le facteur pH

D'après le *Tableau III-7*, le pH est faiblement significatif pour le zinc dans le mélange Zn/Cr, et il ne l'est pas pour les autres métaux en mélange.

Cela indique que l'impact du pH seul est moindre en comparaison de celui des facteurs significatifs, mais non pas qu'il n'est pas influent. Il est en effet important de distinguer significativité et influence.

Pour montrer l'influence du pH, nous avons alors calculé les pH de précipitation sur la gamme de variation de ce facteur, les autres étant fixés. Le pH couplé au facteur proportion et le pH² sont quant à eux significatifs dans 2/3 des mélanges étudiés.

a) Evolution du rendement de précipitation en fonction du pH

Pour un métal dans un mélange donné, il est possible de tracer l'évolution du rendement de précipitation en fonction d'un des paramètres opératoires, les autres étant fixés.

Or, comme il a été présenté dans la partie I, il existe pour un métal seul en solution, des courbes représentant la quantité résiduelle en fonction du pH de précipitation (courbure « convexe »).

Il s'avère ainsi intéressant pour les métaux en mélange de connaître l'évolution du rendement de précipitation en fonction de la valeur du pH sur la gamme de variation étudiée pour une vitesse et un temps donnés. La forme supposée est celle d'une parabole en x^2, avec une courbure « concave ». En effet, il est raisonnable de supposer que la quantité résiduelle et le rendement de précipitation évoluent de façon inverse.

Il est possible de représenter le rendement de précipitation en fonction du pH, pour chaque métal dans les trois mélanges et pour une certaine proportion en métal et des valeurs données de vitesse et de temps. Les points expérimentaux et ceux issus du modèle sont positionnés sur les différents graphiques des *Figures III-8*, *III-9* et *III-10*.

La *Figure III-7* permet de comprendre le rapport entre la forme des courbes et les termes en « pH » et « pH^2 » dans les équations des modèles. L'importance de la courbure sur les graphiques est fonction du coefficient du pH^2 dans l'équation. Le coefficient associé au pH correspond à la différence entre les rendements de précipitation, obtenus aux deux bornes de la gamme de variation du pH. Il s'agit de la pente de la courbe sur la *Figure III-7*. Une pente nulle correspond à une non-influence du pH.

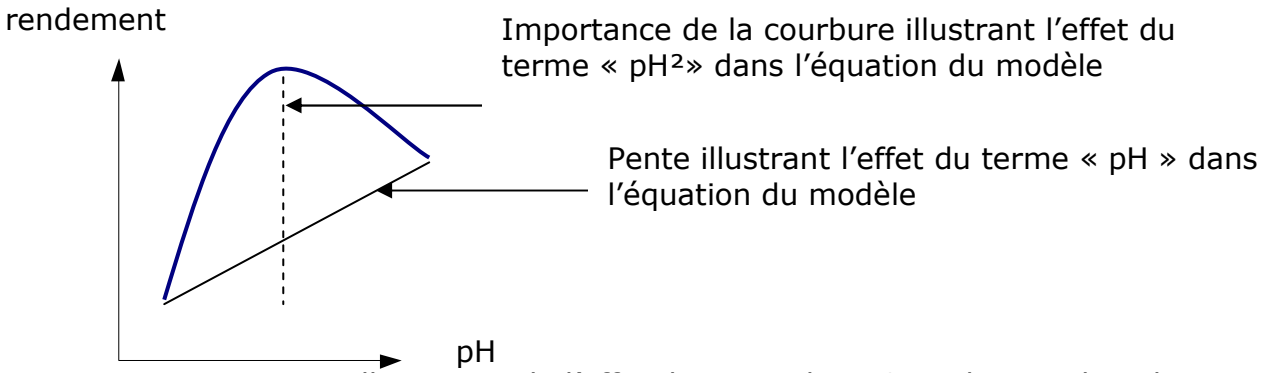


Figure III-7 : Illustration de l'effet du pH et du pH^2 sur les courbes de rendements de la précipitation, en fonction du pH

Contrairement aux valeurs expérimentales, celles calculées par le modèle peuvent, par ailleurs, dépasser un rendement de 1. L'importance du résidu peut en effet entraîner ce résultat, si la valeur expérimentale est proche d'un rendement maximal.
Comme nous imposons au modèle d'être quadratique, l'obtention de rendements calculés supérieurs à 1 est en effet quasiment inévitable. Afin de ne pas fausser sa justesse, le modèle n'est pas contraint, c'est-à-dire qu'aucune valeur limite n'est imposée.

Quelques courbes d'évolution du rendement de précipitation en fonction du pH, les autres paramètres étant fixés sont présentées sur les *Figures III-8*, *III-9* et *III-10*.

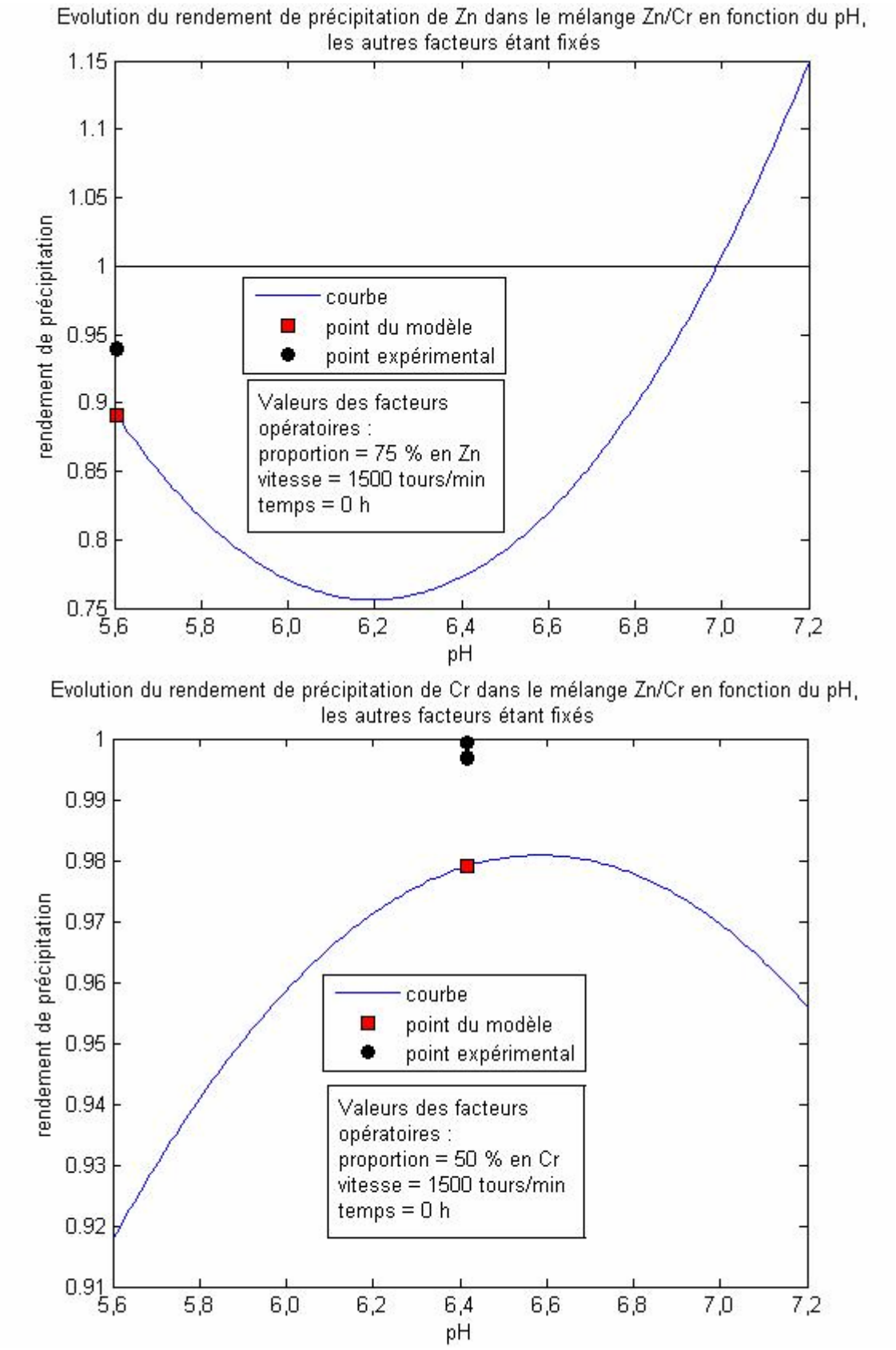


Figure III-8 : Courbes de rendement de précipitation : cas du mélange Zn/Cr

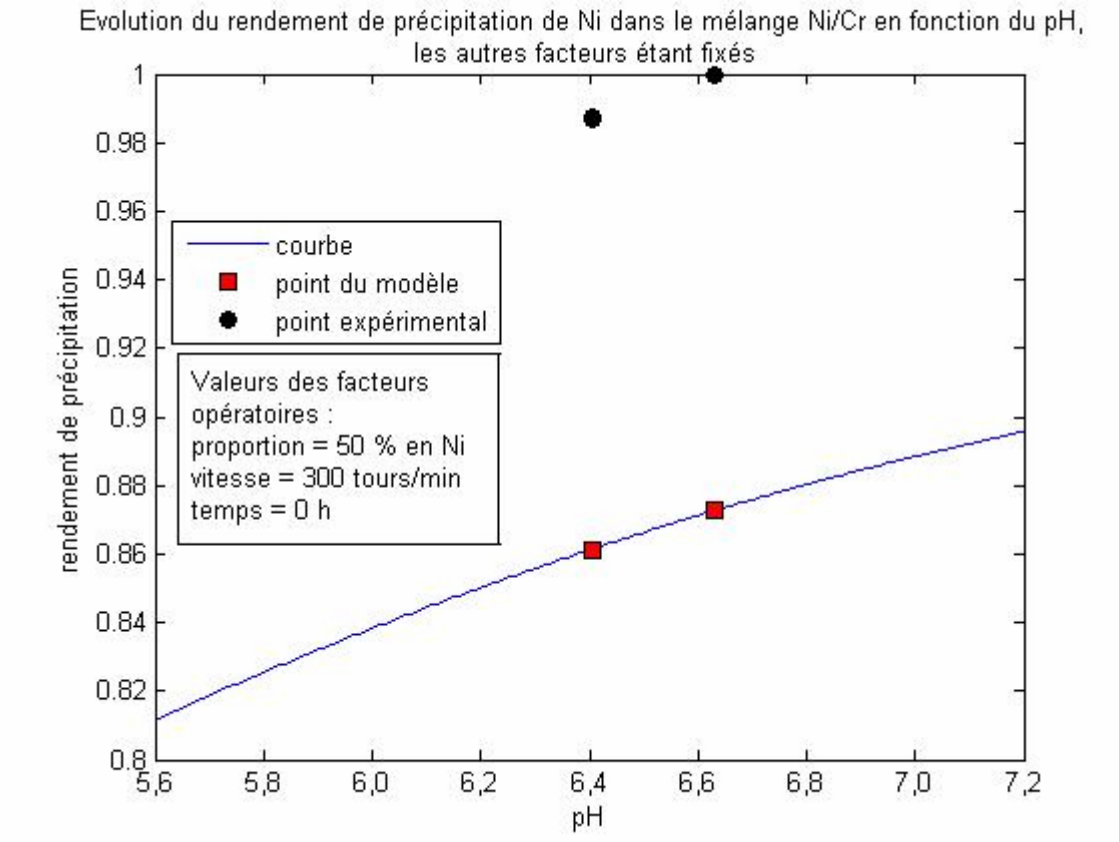
- Courbe obtenue pour Zn dans Zn/Cr

Pour v= 1500 tours/min et t=0, la courbe obtenue pour Zn dans le mélange Zn/Cr ne correspond pas à la parabole en x² attendue. La courbure est inverse. Ce résultat est également vrai pour les autres conditions opératoires de proportion, de vitesse, et de temps. Le pH² associé à cette courbure est significatif, c'est-à-dire que nous devons le prendre en compte.

Un pH de 7 permet d'obtenir un rendement de 1. Mais le pH optimal calculé dépasse la borne supérieure de la gamme de valeur testée. De plus, le pH de 6,4 est dans la zone où la précipitation est minimale, alors que selon les courbes de précipitation que nous avons obtenues (§II.3.2.3d-), cette valeur correspond au pH optimal, en accord avec les travaux de Crawford et al [Crawford R.et al., 1993]. Or, c'est pour le cas de Zn dans Zn/Cr, que l'ajustement des résultats expérimentaux par le modèle est le meilleur, comme en témoigne la valeur R^2_{adj} (0,97). Il semblerait qu'un modèle en x² ne soit pas adapté.

- Courbe obtenue pour Cr dans Zn/Cr

La représentation de l'évolution du rendement de précipitation du chrome, sur la gamme de pH (pour t=0 et v= 1500 tours/min) est une parabole. Cette courbe met en évidence un pH optimal de l'ordre de 6,6, pour un mélange équimolaire de Zn/Cr. Nous pouvons alors considérer les résultats, en accord avec ceux escomptés.



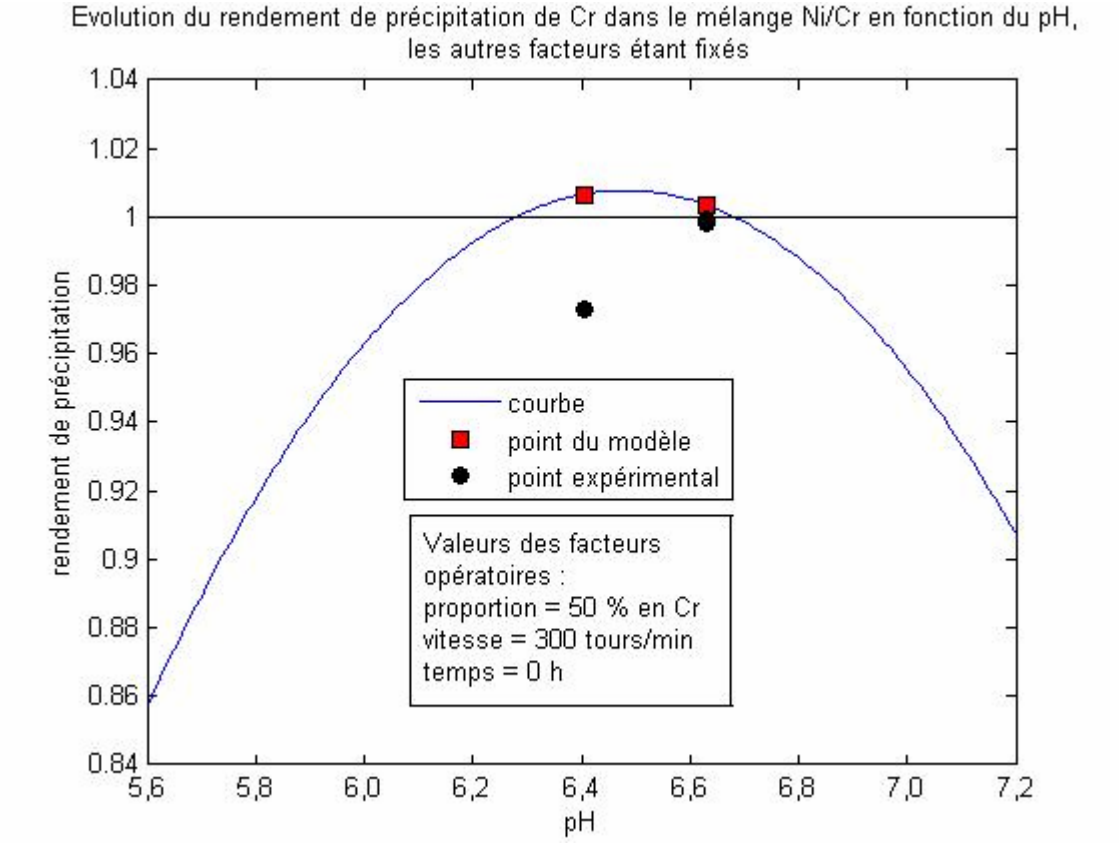


Figure III-9 : Courbes de rendement de précipitation : cas du mélange Ni/Cr

- Courbe obtenue pour Ni dans Ni/Cr

Selon la courbe de rendement de précipitation du nickel dans le mélange Ni/Cr de la *Figure III-9*, le pH optimal est en dehors du domaine de variation de ce paramètre. Ce résultat ne correspond pas à la valeur de 6,4, obtenu à partir de la courbe complète de précipitation d'un mélange Ni/Cr. La valeur de R^2_{adj} (0,776) est correct mais les résidus obtenus sont élevés (III.1.2.2a).

Le modèle en x^2 ne permet peut être pas un bon ajustement des résultats expérimentaux.

- Courbe obtenue pour Cr dans Ni/Cr

Sous les mêmes conditions opératoires et pour une solution bimétallique également équimolaire, les résultats sont plus probants pour le chrome. En effet, la courbe obtenue place le pH optimal vers 6,5. Cette valeur est en accord avec la courbe de précipitation complète préalablement obtenue (II.3.2.3d), mais aussi avec des résultats de travaux menés par Crawford et al. Ils mettent en évidence un pH optimal à 6,6 suite à la mise en œuvre d'un mécanisme de coprécipitation entre Ni^{2+} et Cr^{3+} (comme pour Zn^{2+}) [Crawford R.et al., 1993].

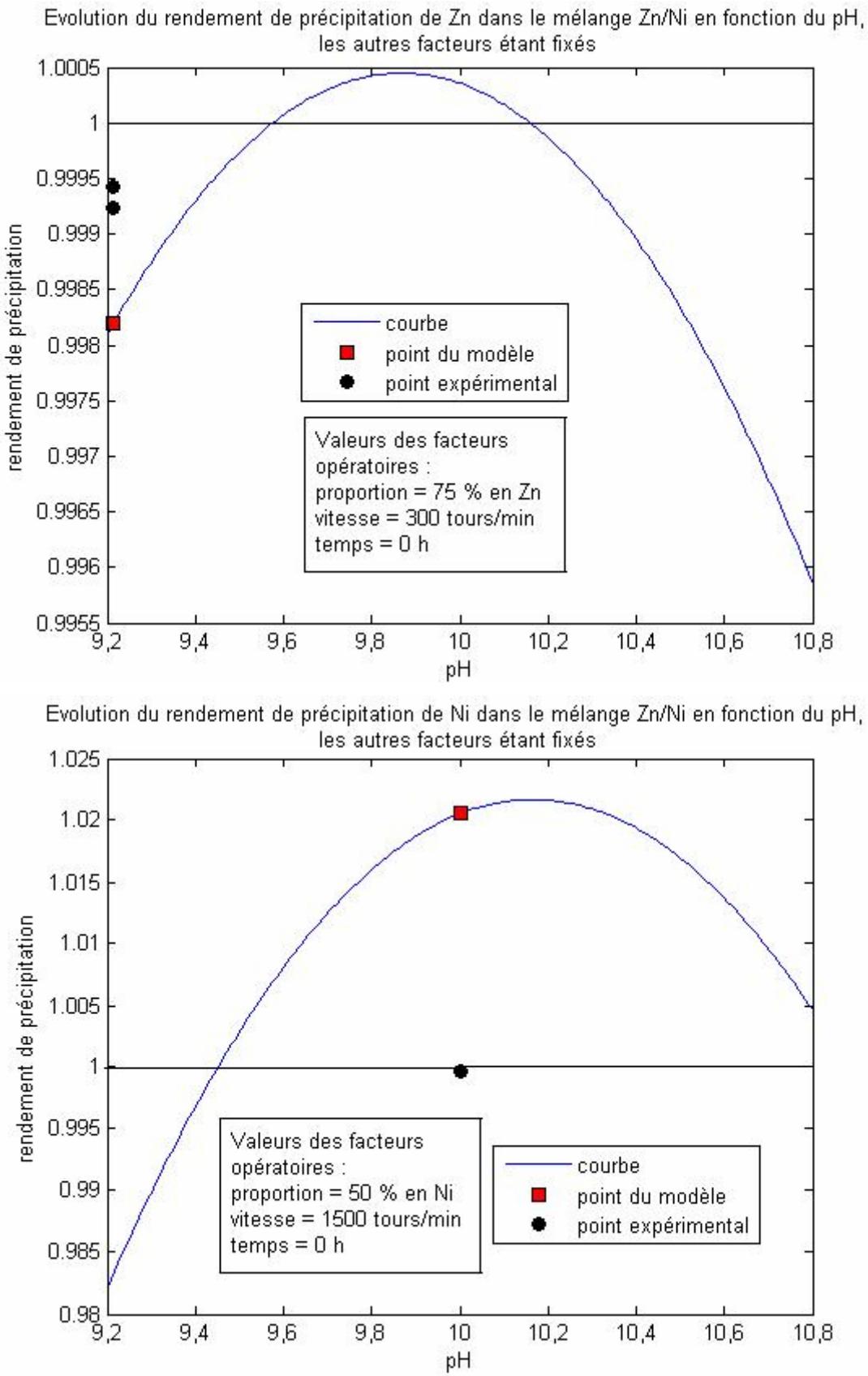


Figure III-10 : Courbes de rendement de précipitation : cas du mélange Zn/Ni

- Courbe obtenue pour Zn dans Zn/Ni

La courbe du zinc dans le mélange Zn/Ni se caractérise par une variation extrêmement faible des rendements de précipitation, selon le pH (pour les conditions testées). Il avait été observé une variance des résultats trop minime pour être expliquée par un modèle (variance quasiment nulle). Ceci se retrouve au niveau de la courbe des rendements de précipitation de la *Figure III-10*. Le pH optimal obtenu de l'ordre de 9,9 est néanmoins cohérent avec celui de la courbe de précipitation (pH =10) (II.3.2.3d -), alors que la part de zinc dans le mélange est différente.

- Courbe obtenue pour Ni dans Zn/Ni

Pour le nickel en mélange avec le zinc, les rendements de précipitation varient également extrêmement peu. Comme il n'y a pas de variabilité, il n'y pas trop d'intérêt à ajuster un modèle sensé expliquer la variance. Le pH optimal, pour les conditions testées et selon la courbe de la *Figure III-10* vaut 10,2 pour une solution équimolaire des deux métaux divalents.

Les courbes « rendement/pH » (établies pour des valeurs données de vitesse, temps et proportion) pour le zinc et le nickel, en mélange avec le chrome ne sont pas concluantes. Les pH optimaux mis en évidence ne sont pas en accord, d'une part avec ceux des courbes complètes de précipitation, préalablement établies. Pour les autres courbes « rendement/pH », les résultats sont cohérents avec ceux attendus. Les pH optimaux mis en évidence par ces courbes sont aussi comparés à ceux donnés par Crawford et al. Les conclusions sont les mêmes que celles obtenues lors de la comparaison avec les courbes complètes de précipitation [Crawford R. et al., 1993].

Des courbes d'évolution du rendement selon le pH peuvent en outre être établies pour n'importe quelles valeurs des autres facteurs étudiés, prises sur le domaine de validité du modèle. Mais l'intérêt est surtout de déterminer précisément les valeurs de pH optimal.

b) Détermination du pH optimal

Les équations sont utilisées pour déterminer le pH optimal de précipitation en fonction de la proportion des deux métaux dans les mélanges étudiés. L'influence de la vitesse et/ou du temps n'intervient pas, car l'équation du modèle ne comporte pas de terme en pH*v, pH*t ou pH*vt.

Il s'agit de déterminer la valeur de pH qui annule la dérivée de la courbe d'évolution du rendement de précipitation en fonction du pH. La détermination d'un pH optimal suppose néanmoins que la parabole présente un maximum, dans le cas contraire il s'agit du pH le plus mauvais.

Avant la présentation des résultats, il est nécessaire de rappeler que les pH déterminés sont contraints par les bornes limites du domaine de validité des modèles.

Pour le zinc dans Zn/Cr, la courbe, rendement de précipitation= f(pH) montre un minimum. Le pH optimal ne peut pas être calculé par la dérivée.

Une détermination graphique retourne alors un pH optimal de 5,6 pour une proportion en zinc inférieure à 60%. Pour une proportion >60%, ce pH vaut 7,2 (valeur proche du pH de dissolution du Cr trivalent seul en solution). Enfin aux vues des résultats, pour 60% de Zn, les deux valeurs de pH optimal coexistent.

Le pH optimal de précipitation d'une solution monométallique de zinc est selon les courbes de Schlegel de l'ordre de 10,2. La comparaison de cette valeur avec celles précitées, nous amène à conclure que le chrome diminue fortement le pH de précipitation du zinc seul en solution.

Pour le chrome^{III} dans les mélanges Zn/Cr et Ni/Cr, les pH optimaux en fonction de la proportion sont obtenus par calcul de la dérivée. Pour 100% de chrome, les pH optimaux égaux à 8 et 7, respectivement pour le mélange avec Zn et Ni encadrent le pH théorique donné par les courbes de Schlegel pour le Cr seul en solution, de valeur 7,5.

L'observation est faite d'une augmentation du pH optimal avec la part de chrome dans chacun des deux mélanges jusqu'à atteindre une valeur légèrement supérieure au pH optimal du chrome seul. Le zinc ou le nickel présent dans la solution diminuerait ainsi le pH de précipitation du chrome.

Pour le nickel dans le mélange Ni/Cr, les pH optimaux obtenus à partir du calcul de la dérivée sont très largement en dehors des limites de pH fixées. Compte tenu de la valeur de ce pH optimal pour le nickel seul en solution (8,5 selon nos courbes de précipitation complètes, en accord avec les résultats de Crawford et al [Crawford R. et al, 1993] et 10,5 selon les courbes de Schlegel de la bibliographie [Rigaud J., 1998]), il était envisageable de dépasser ces bornes. Mais les valeurs obtenues par la dérivée et l'allure des courbes : rendement = f(pH) laissent supposer qu'un modèle en x^2 n'est peut être pas adapté.

Pour le mélange Zn/Ni, la dérivée nous donne des informations sur le pH optimal. Il augmente avec la proportion du métal considéré, zinc ou nickel. Néanmoins, la proportion de nickel a un impact positif (diminution du pH de précipitation de Zn^{2+}) plus important sur le pH optimal du zinc que celui du zinc sur le pH du nickel.

De plus, pour des proportions de zinc supérieures à 45%, les pH optimaux de Zn et Ni ont des valeurs assez proches. La proximité des pH de précipitation de ces deux métaux seuls en solution entraîne vraisemblablement cet effet. Nous retrouvons d'ailleurs dans nos résultats, des valeurs de pH optimaux cohérentes avec celles des courbes de Schlegel avec respectivement : pour 100% de zinc, 10,6 au lieu de 10,2 et pour 100% de nickel, 10,5.

Le *Tableau III-8* récapitule les pH optimaux obtenus dans les cas où l'utilisation de la dérivée s'applique.

Tableau III-8 : pH optimaux en fonction de la proportion en métal dans les mélanges, selon les résultats des modèles

Proportion du métal (%)	Cr dans Zn/Cr	Cr dans Ni/Cr	Zn dans Ni/Zn	Ni dans Ni/Zn
0	5,2	6,0	7,8	9,8
5	5,3	6,0	7,9	9,9
10	5,4	6,1	8,0	9,9
15	5,6	6,1	8,2	9,9
20	5,7	6,2	8,3	10,0
25	5,9	6,2	8,5	10,0
30	6,0	6,3	8,6	10,0
35	6,2	6,3	8,7	10,1
40	6,3	6,4	8,9	10,1
45	6,4	6,4	9,0	10,1
50	6,6	6,5	9,2	10,2
55	6,7	6,5	9,3	10,2
60	6,9	6,6	9,4	10,2
65	7,0	6,6	9,6	10,3
70	7,2	6,7	9,7	10,3
75	7,3	6,7	9,9	10,3
80	7,4	6,8	10,0	10,4
85	7,6	6,8	10,1	10,4
90	7,7	6,9	10,3	10,4
95	7,9	6,9	10,4	10,4
100	8,0	7,0	10,6	10,5

Conclusion : **les résultats obtenus à partir des modèles Zn/Cr et Ni/Cr sur le domaine de validité, montrent que le zinc et le chrome d'une part et le nickel et le chrome d'autre part ont un effet positif mutuel, en abaissant le pH optimal des métaux seuls en solution. Nous parlerons de synergie positive réciproque. Le chrome dans le mélange Ni/Cr a aussi cet effet positif sur le nickel. Pour les mélanges contenant du chrome, nous pouvons conclure que ce métal trivalent diminue le pH de précipitation des métaux divalents seuls en solution et impose un pH de précipitation, proche de son pH optimal. Par ailleurs pour ces mélanges, les pH optimaux de précipitation diffèrent selon le métal, un compromis est alors à faire en fonction du métal dont l'élimination est prioritaire. Compte tenu de la proximité des pH de précipitation de Zn^{2+} et de Ni^{2+}, il est intéressant d'envisager leur précipitation simultanée, surtout dans le cas où ces deux métaux seraient dans des proportions assez proches.**

g.2 - Les autres facteurs

La proportion

D'après le *Tableau III-7*, le paramètre proportion est uniquement significatif et faiblement significatif pour le zinc respectivement dans les mélanges Zn/Ni et Zn/Cr. Il semblerait aux vues des résultats que la quantité des métaux en présence avec le zinc a un impact significatif sur le rendement de précipitation.

- Evolution de la quantité de métal précipité en fonction du pH et de la proportion

Une représentation graphique de l'évolution du rendement de métal précipité en fonction du pH et de la proportion peut aussi être réalisée. Les représentations 3D des *Figures III-11, 12, 13, 14, 15 et 16* permettent ainsi de visualiser les zones de précipitation les plus « mauvaises » mais surtout optimales correspondant à des combinaisons pH/proportion, pour une vitesse et un temps donnés.

Les points du modèle et les points expérimentaux figurant sur les graphiques des *Figures III-11, 12, 13, 14, 15 et 16* sont globalement très proches. Ils montrent une tendance des modèles à sous-estimer les résultats expérimentaux sur les points testés. Sur l'ensemble du domaine, les résidus sont équilibrés. En vue de leur application, ce comportement est préférable à une surestimation des rendements de précipitation.

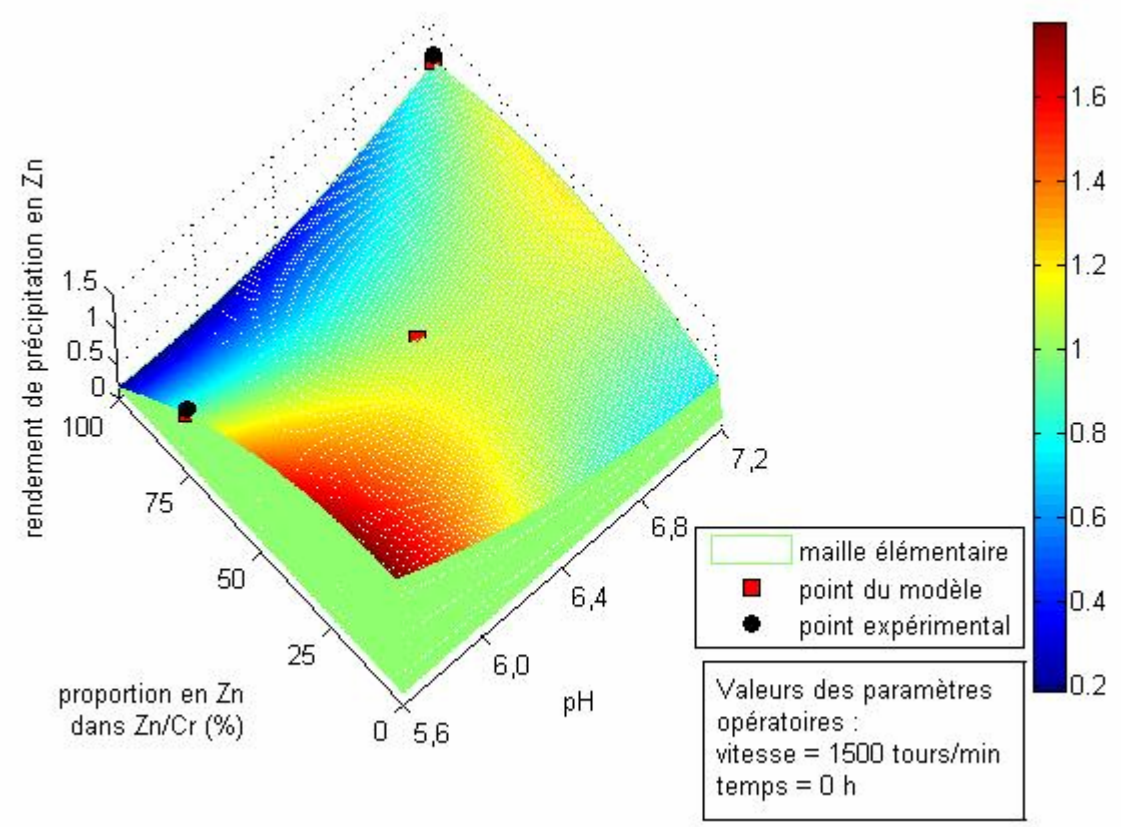


Figure III-11 : Evolution du rendement de précipitation en Zn dans le mélange Zn/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés

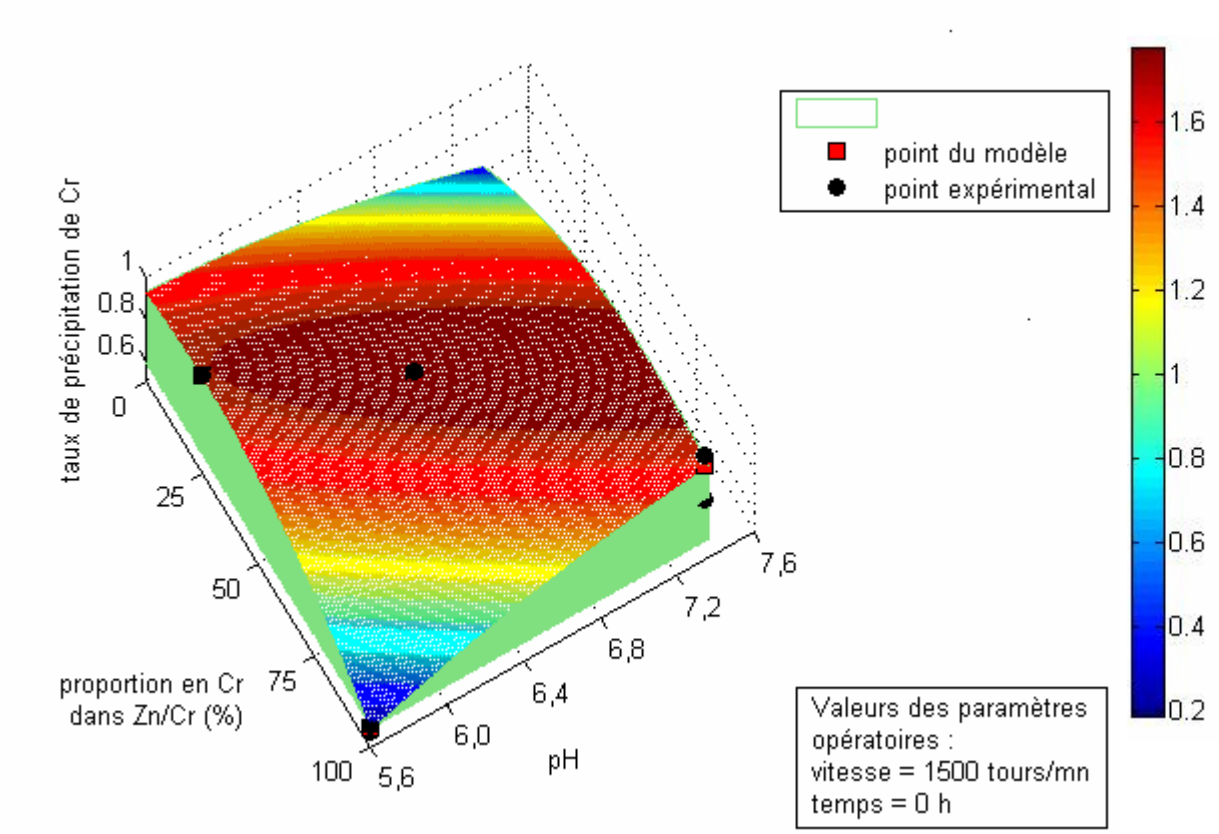


Figure III-12 : Evolution du rendement de précipitation en Cr dans le mélange Zn/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés

La *Figure III-11* montre que pour le zinc dans Zn/Cr, les rendements sont élevés pour la majorité des doublets pH/proportion. Les conditions optimales correspondent plutôt à des valeurs faibles de pH associées à des proportions en Zn inférieures à 50%. La précipitation est moins importante pour une part plus élevée de ce métal dans le mélange. Conformément aux conclusions déjà faites, l'influence du chrome dans la diminution du pH de précipitation du zinc est d'autant plus marquée que le métal trivalent reste majoritaire.

Selon la *Figure I-12* pour le chrome dans Zn/Cr, la répartition des différentes zones de précipitation se fait de façon assez symétrique autour de la proportion médiane. La zone où le pH calculé est optimal est étendue.

Deux zones correspondent aux conditions de précipitation les plus mauvaises :
- l'association d'un pH élevé et d'une proportion en chrome^{III} faible
- l'association d'un pH faible et d'une proportion en chrome^{III} importante.

Ainsi, les proportions se rapprochant de solutions monométalliques concordent avec un faible rendement de précipitation.

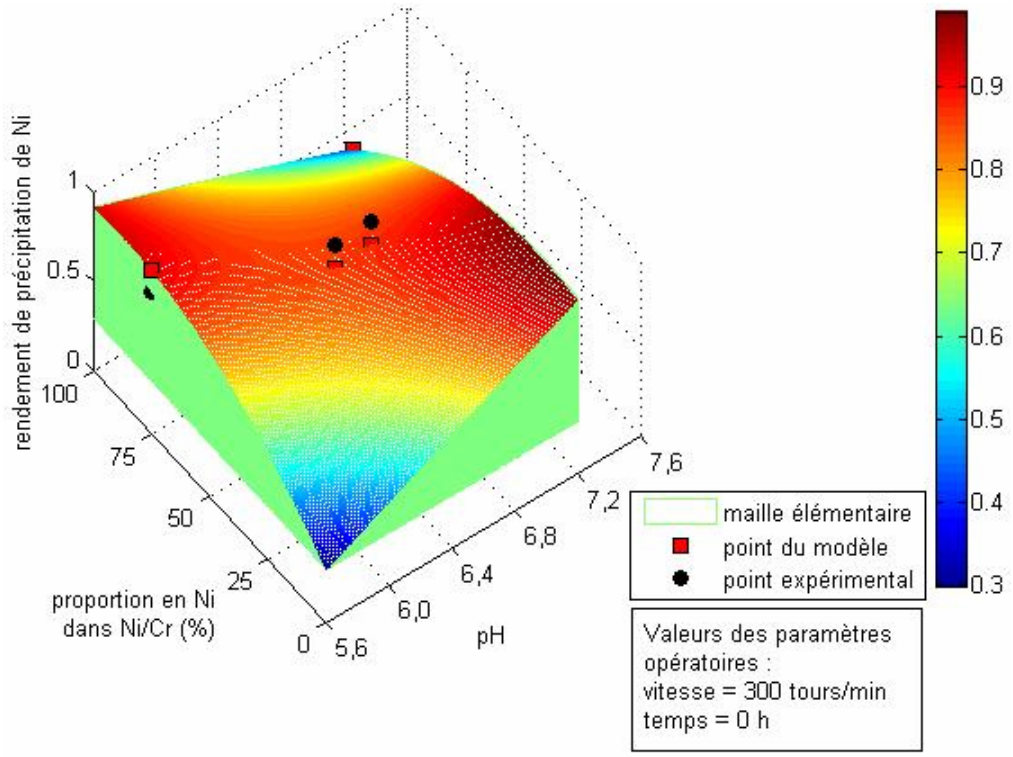


Figure III-13 : Evolution du rendement de précipitation en Ni dans le mélange Ni/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés

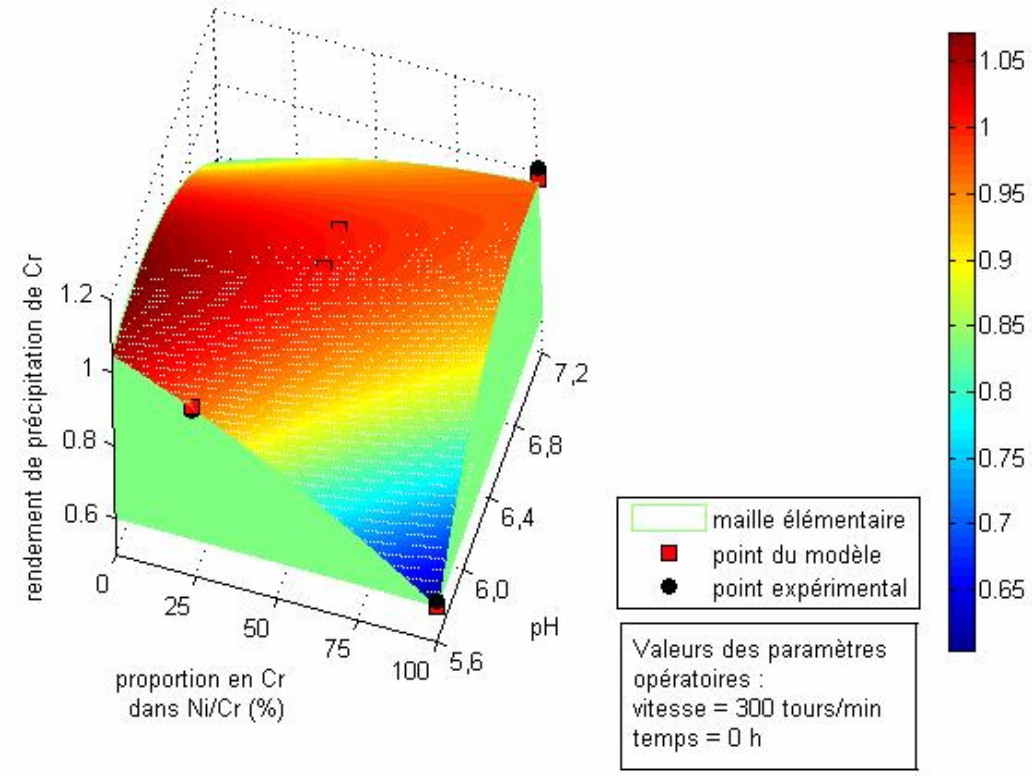


Figure III-14 : Evolution du rendement de précipitation en Cr dans le mélange Ni/Cr, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés

La représentation de la *Figure III-13* pour le Ni dans Ni/Cr montre deux zones optimales de précipitation : un pH minimal de 5,6 associé à une proportion de l'ordre de 62% à 100% et des pH élevés couplés à des proportions de 0 à 62%.
Pour le Cr dans Ni/Cr (*Figure III-14*), la zone optimale de précipitation est obtenue pour une solution monométallique de nickel ou contenant une très faible quantité de chrome et un pH de 6. Cette zone s'étend vers des proportions plus élevées en chrome associées à des pH un peu plus importants, proches du pH optimal du chrome seul.

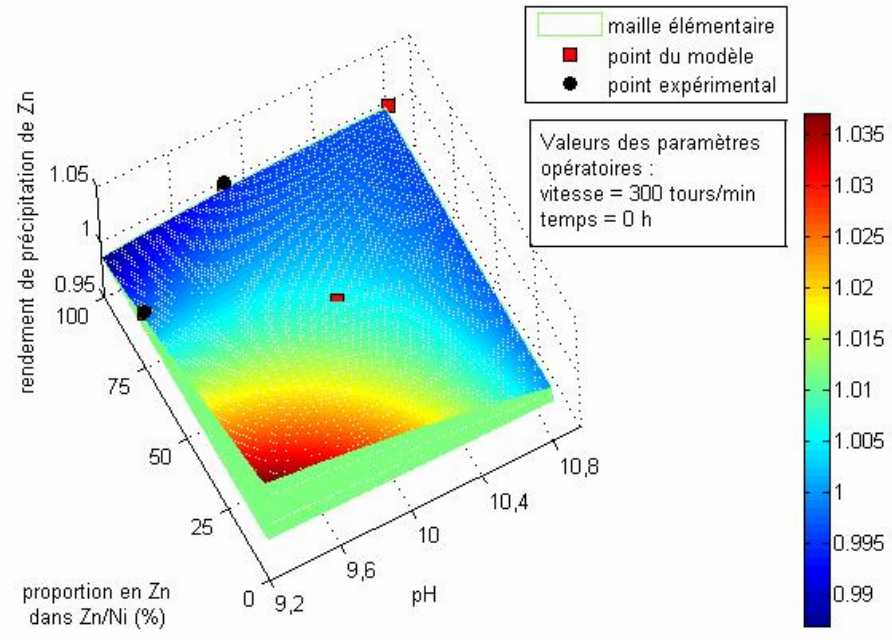


Figure III-15 : Evolution du rendement de précipitation en Zn dans le mélange Zn/Ni, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés

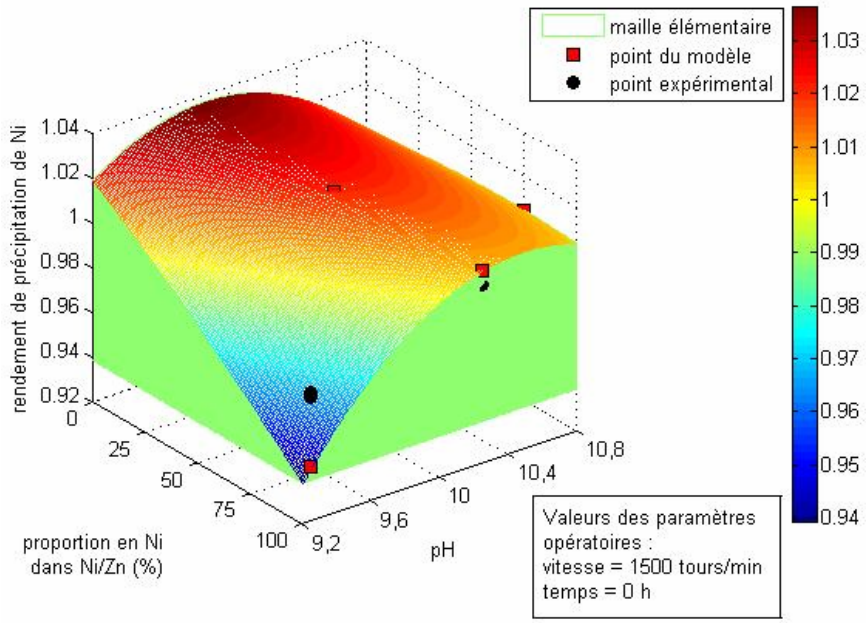


Figure III-16 : Evolution du rendement de précipitation en Ni dans le mélange Zn/Ni, en fonction du pH, la vitesse et le temps étant fixés

La zone optimale de précipitation sur la *Figure III-15* pour Zn, en mélange avec Ni est restreinte : le pH de 6,4 au maximum est couplé à des proportions égales ou inférieures à 25%. Enfin, pour Ni en présence de Zn (*Figure III-16*), le taux est très élevé sur la quasi totalité du domaine de validité du modèle. C'est pour une proportion faible couplée à un pH entre 9,6 et 10, que l'optimalité est maximale. Elle diminue très légèrement avec l'augmentation de la proportion.

- La vitesse

Le facteur vitesse est faiblement significatif pour Ni dans les mélanges Ni/Cr et Ni/Zn. Nous avons alors cherché à caractériser son impact sur le taux de précipitation, pour le cas du nickel en présence de zinc. Le modèle permet de calculer ce rendement en fonction de la vitesse et du pH, le temps et la proportion étant respectivement fixés à 0h et 50%. La vitesse varie de 300 à 1500 tours/min avec un pas de 100 tours/min et le pH entre 9,2 et 10,8 avec un pas de 0,2 unité. La *Figure III-17* montre la représentation graphique ainsi obtenue.

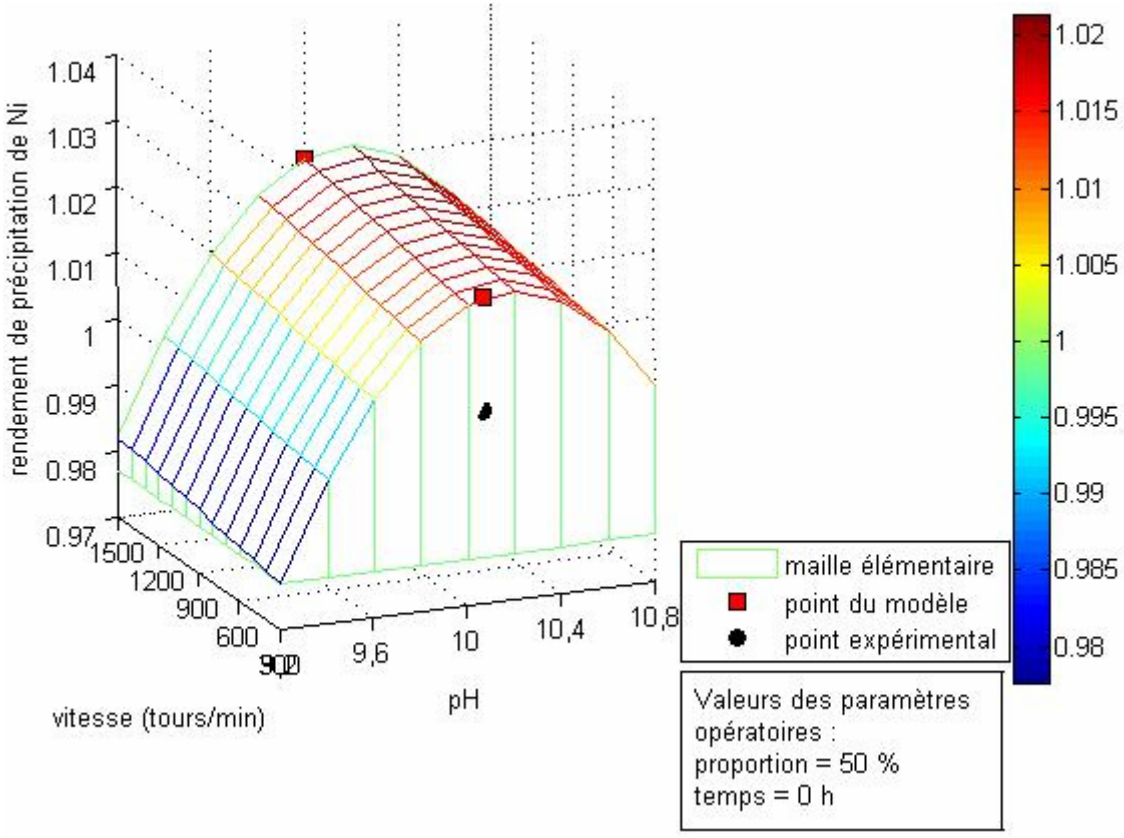


Figure III-17 : Non influence de la vitesse sur le rendement de précipitation pour Ni dans un mélange 50/50 Zn/Ni, pour t=0

Les courbes vitesse/rendement de précipitation sur l'ensemble de la gamme de pH testés sont quasiment parallèles. Des rendements de précipitation sont calculés par le modèle, sur toute la gamme de pH. Pour chacun de ces pH, ce rendement est le même quelque soit la vitesse d'agitation. Ces résultats confirment ceux de la table d'analyse de variance (*Figure III-3*) et montrent que le rendement de précipitation reste inchangé lorsque la vitesse passe de sa valeur maximale à minimale dans les conditions testées.

Compte tenu des résultats obtenus pour l'ensemble des mélanges, nous considérons alors ce facteur comme globalement non significatif pour les deux valeurs de vitesse testées, 300 et 1500 tours/min.

- Le temps

Compte tenu des résultats de modélisation, le temps seul est significatif, excepté pour le nickel dans le mélange Ni/Cr. Ce facteur couplé à la vitesse a de plus un impact important sur le rendement de précipitation dans 2/3 des cas étudiés.

La significativité doit surtout être interprétée pour la vitesse et le temps, plutôt que pour les autres facteurs physiques. En effet, vitesse et temps ne peuvent prendre chacun que deux valeurs. Les autres facteurs ont plus de deux modalités, ce qui moyenne la significativité.

Conclusion : le pH qu'il soit couplé à la proportion ou sous forme de pH² est significatif pour tous les mélanges testés, à l'exception du nickel dans Ni/Cr, dont le modèle est à priori mal adapté. Le temps seul ou couplé à la vitesse a un impact significatif sur le rendement de précipitation alors que la vitesse n'a pas d'influence. En milieu industriel le temps de séjour des effluents lors de la précipitation est variable, car il existe des cuves tampon pouvant augmenter considérablement ce temps. Il sera alors intéressant d'éviter de trop grandes durées de stockage pour garantir une précipitation efficace. Pour la suite de l'étude (étape pilote), la vitesse non influente, pourra être fixée. Pour se placer dans les conditions optimales de temps, il sera pris égal à 0h.

g.3 - Effets des facteurs

Les facteurs vont avoir un effet global (significatif ou non) positif ou négatif sur le rendement de précipitation selon que leur évolution (augmentation ou diminution) entraîne respectivement une évolution de même sens ou de sens contraire du rendement de précipitation. La réalisation d'histogrammes des effets des facteurs sur le rendement de précipitation permet, outre la nature de l'effet, d'appréhender le poids de chaque facteur sur la réponse et ainsi de les hiérarchiser. Le cas du nickel dans le mélange Ni/Zn est présenté sur la

Figure III-18, les autres histogrammes sont en annexe III-6.

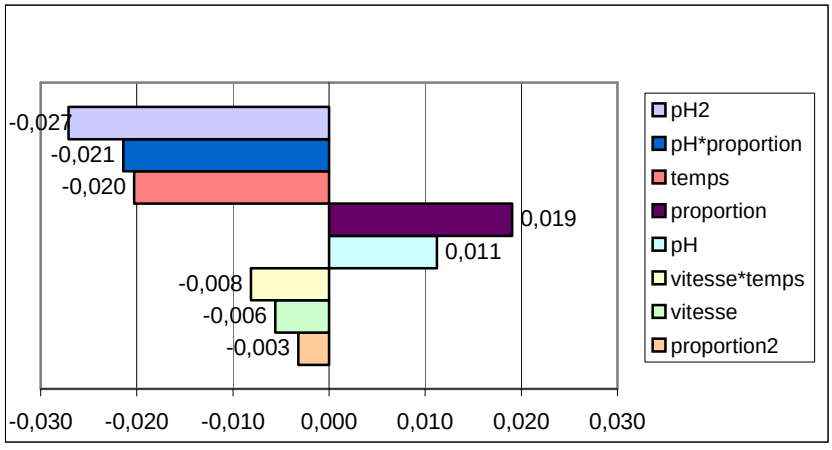


Figure III-18 : Hiérarchisation des effets des différents facteurs opératoires sur le rendement de nickel précipité dans le mélange Ni/Zn

Comme l'illustre la

Figure III-18 pour le nickel dans Ni/Zn, plus de la moitié des effets des facteurs sont négatifs. Ce constat est le même pour l'ensemble des modèles établis. Néanmoins, à l'exception du zinc dans Zn/Cr, le pH et la proportion ont des effets positifs. Ainsi, plus la part du métal dans le mélange est conséquente, plus le rendement de précipitation est important. Ce résultat est tout à fait compréhensible compte tenu qu'une partie de la réponse est directement liée à la quantité initiale du métal.

D'après les résultats obtenus, le temps a un impact négatif sur le rendement de précipitation, excepté pour le mélange Zn/Cr. En outre à 24h, les rendements de précipitation sont inférieurs à ceux obtenus à t=0. L'analyse de l'effet du facteur temps complète et confirme les résultats de l'étude sur l'impact du délai avant centrifugation (§III.1.1.3) qui se limitait au nickel dans Ni/Cr.

g.4 - Equations simplifiées des modèles

Il est important de simplifier les équations obtenues en ne conservant que les facteurs ayant une influence sur la réponse. Néanmoins en pratique, les facteurs significatifs sous forme carrée ou sous la forme d'un produit de deux facteurs, nous obligent à conserver dans les équations, les termes seuls dont ils sont issus. A contrario, sous peine d'altérer les informations fournies par les modèles, il n'est pas possible d'ôter des facteurs significatifs composés ou carrés sous prétexte que le facteur seul n'est pas significatif.

Ainsi pour le zinc dans le mélange Zn/Cr, bien que non significative, la vitesse est conservée dans l'équation, pour que l'interaction v*t (significative) puisse s'exprimer. L'équation de départ obtenue ne fait alors pas l'objet de simplification. Quant au nickel dans le mélange Ni/Cr, la simplification impose de conserver les termes v, t et v*t. L'équation résultante ne comporte ainsi que quatre termes, responsables d'un coefficient d'ajustement inférieur à 15%. Nous conserverons donc l'écriture non simplifiée.

Pour les autres cas étudiés, une nouvelle compilation est faite sous Matlab à partir des matrices modifiées. Les écritures simplifiées obtenues sous forme décodée sont alors les suivantes

NB : Pour éviter une écriture trop lourde des équations, les paramètres sont arrondis à deux chiffres après la virgule si bien que les coefficients « 0 » ne sont pas des valeurs nulles mais simplement $<10^{-2}$.

Rendement de Zn précipité $_{/Zn_Cr}$ = 21,08 - 5,63 pH - 0,06 propo + 0,01 pH x propo + 0,39 pH^2

Rendement de Cr précipité $_{/Zn_Cr}$ = - 3,17 + 1,04 pH + 0,03 propo - 0,06 pH^2

Rendement de Ni précipité $_{/Ni_Cr}$ = -2,07 + 0,58 pH + 82,81 propo – 0,01 temps - 0,01 pH x propo - 0,01 pH^2 - 0,83 $propo^2$ (écriture non simplifiée)

Rendement de Cr précipité $_{/Ni_Cr}$ = -8,60 + 2,74 pH + 0,03 propo - 0,20 pH^2

Rendement de Zn précipité $_{/Ni_Zn}$ = 1,25 -0,02 pH

Rendement de Ni précipité $_{/Ni_Zn}$ = - 5,82 + 1,33 pH - 0,06 pH^2

avec propo : la proportion initiale du métal considéré (%)
vitesse : la vitesse d'agitation (trs/min)
temps : le temps de maturation (h)
Rendement de métal précipité $_{/mélange}$

Les équations simplifiées, précitées, contiennent uniquement les facteurs significatifs (et ceux nécessaires à les exprimer). Les coefficients des facteurs non significatifs, dans les équations complètes (§f-) se partagent entre les facteurs conservés dans l'écriture simplifiée.

Cette écriture est très peu différente de celle comportant l'ensemble des facteurs, à cause de la faible valeur des coefficients. Au final, la plupart des facteurs sont de plus, gardés dans les équations simplifiées.

Conclusion
Le traitement (sous Matlab) des résultats expérimentaux de précipitation de métaux en mélange, a permis d'établir une relation entre le rendement de précipitation et les facteurs opératoires que sont le pH, la proportion en métal, la vitesse d'agitation et le temps. La modélisation, établie sur la base d'une régression linéaire, peut être considérée comme correcte pour les trois mélanges.

Cependant, pour Ni dans Ni/Cr, la forme polynomiale de degré deux ne semble pas adaptée, à en juger par l'importance des résidus. En dehors de ce mélange, le pH est influent quand il est associé à la proportion ou sous forme carrée dans les équations.

Les résultats ont montré un impact négatif du temps sur le rendement de précipitation entre 0 et 24h. Il faudrait minimiser au niveau industriel, le délai séparant la précipitation et la décantation. Pour les essais pilote nous nous placerons ainsi dans les meilleures conditions c'est-à-dire un temps t=0.

Sous réserve d'être suffisante, pour une bonne homogénéisation, la vitesse d'agitation n'influe pas la qualité de la précipitation, sur la gamme de valeurs testées (300 à 1500 tours/min). Elle pourra aussi être fixée pour la suite de l'étude, car même une variation d'un facteur 5 ne modifie pas le rendement de précipitation.

Par ailleurs, à partir de l'équation du modèle, il est possible de connaître le pH optimal de précipitation d'un métal en mélange dans une proportion donnée. Les résultats sont cohérents avec ceux des courbes de précipitation obtenues, lors des essais de discrétisation du pH.

Ils sont aussi cohérents avec les courbes de Schlegel pour les solutions monométalliques et avec les résultats des travaux de Crawford et al. De plus, le chrome trivalent en mélange avec le zinc ou le nickel, abaisse le pH de précipitation de ces deux métaux divalents, à une valeur proche de son propre pH optimal. La proportion de chacun des métaux modifie le pH optimal. Les pH optimaux diffèrent en fonction du métal,

nécessitant de trouver un compromis selon l'élimination prioritaire. Néanmoins, une précipitation simultanée du chrome avec le zinc ou le nickel peut s'avérer avantageuse pour le pH de consigne et donc l'économie possible de soude. La proximité des pH (voire les difficultés de précipitation du nickel) justifient quand à elle une précipitation conjointe de ces deux métaux.

Les résultats ne sont pas très concluants pour Ni dans Ni/Cr et Zn dans Zn/Cr, le modèle en x^2 n'est pas adapté et non utilisable. En outre les relations établies entre le taux de précipitation et les facteurs opératoires peuvent être simplifiées en ne conservant que les facteurs significatifs et ceux indispensables à leur expression quand il s'agit de formes carrées ou de combinaisons.

III.1.3 Affinage et validation du modèle

III.1.3.1 Outils mathématiques de validation du modèle

Pour confirmer les hypothèses du modèle, il convient de représenter graphiquement les résidus contre les variables explicatives (facteurs opératoires) y compris celles retirées des équations du modèle (voire contre la réponse estimée). La *Figure III-19* présente le cas du chrome dans le mélange Ni/Cr.

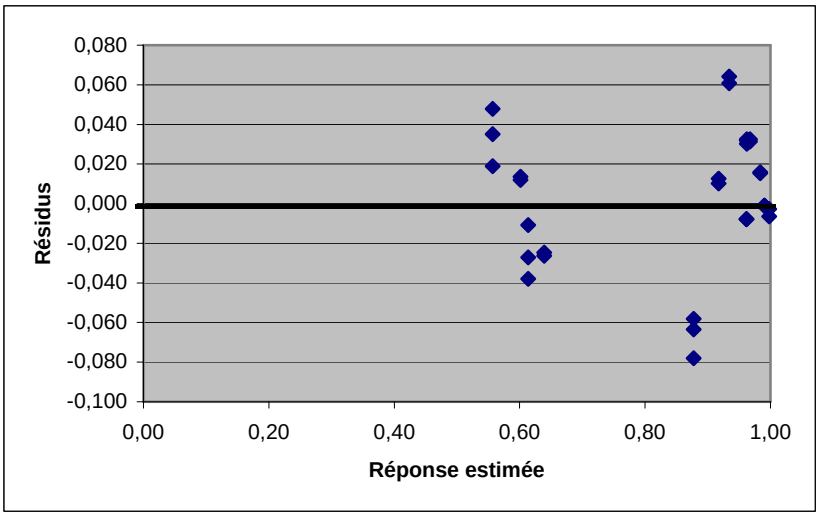


Figure III-19 : Répartition des résidus sur la réponse estimée pour le chrome dans le mélange Ni/Cr

L'ensemble des résultats, inséré en annexe II-7 nous permet de vérifier l'absence de corrélation entre les deux éléments

III.1.3.2 Essais supplémentaires

Plusieurs expériences supplémentaires sont mises en œuvre d'une part pour confirmer les résultats obtenus et valider le modèle et d'autre part pour en affiner les résultats.

Ces essais sont ainsi de différents types :

- pour évaluer la répétabilité du modèle, une partie des manipulations (pour t=0h uniquement) ayant servi à sa construction est réalisée à nouveau ;
- d'autres points à l'intérieur du domaine expérimental sont testés pour confirmer les pH optimaux obtenus à partir des modèles ;
- de nouvelles manipulations portent sur la proportion en métal pour évaluer l'impact de ce paramètre sur le taux de précipitation et de déterminer le rapport minimal permettant une influence d'un métal sur l'autre ;
- des points sont choisis en dehors, mais proche du domaine expérimental, afin d'évaluer si le modèle est valide à l'extérieur de la zone d'étude.

a - Points identiques à ceux ayant permis la construction du modèle

La partie des expériences dont le paramètre temps vaut 0h est répétée pour chacun des trois mélanges métalliques, pour éprouver la robustesse des modèles établis. Une comparaison des taux de précipitation est faite entre les résultats expérimentaux ayant permis la construction des modèles et ceux des manipulations supplémentaires. Entre les deux séries, les pH expérimentaux obtenus peuvent varier légèrement pour un même pH de consigne à atteindre. Cet élément est pris en compte dans l'interprétation des écarts entre les deux séries. Comme le montre le *Tableau III-9*, ces derniers sont ainsi très faibles et témoignent d'une bonne répétabilité (annexe II-8).

Tableau III-9 :Comparaison des rendements de précipitation obtenus lors des manipulations d'établissement et de validation des modèles

	Manipulations ayant permis l'établissement des équations (série 1)		Manipulations supplémentaires (série 2)			Résidus (%)	
pH atteint (série 1)	Ni	Cr	Ni	Cr	pH atteint (série 2)	Ni	Cr
7,26	0,27		0,22		**7,30**	-4,35	
7,26	0,25		0,22		**7,30**	-2,61	
5,60		0,61		0,55	**5,62**		-6,27
5,60		0,61		0,55	**5,62**		-6,83
7,22		1,00		0,90	**8,93**		-9,56
7,22		1,00		0,99	**8,93**		-0,48
				0,90	**8,22**		
				0,90	**8,22**		
5,60		0,61		0,58	**5,60**		-3,39
5,60		0,61		0,55	**5,60**		-6,51
6,60		0,99		1,00	**6,77**		0,99
6,60		0,99		1,00	**6,77**		1,00
5,60	0,79	0,95	0,60	0,94	**5,60**	-19,06	-0,98
5,60	0,79	0,95	0,61	0,95	**5,60**	-17,72	-0,81
6,63	1,00	1,00	1,00	1,00	**6,62**	-0,41	0,06
6,63	1,00	1,00	1,00	1,00	**6,62**	-0,43	-0,05
6,40	0,99	0,97	1,00	1,00	**6,44**	1,23	2,59
6,40	0,99	0,97	1,00	1,00	**6,44**	1,21	2,65
7,23	1,00	1,00	1,00	1,00	**7,47**	0,07	0,07
7,23	1,00	1,00	1,00	1,00	**7,47**	0,03	0,03

La seconde série d'expériences portant sur des points ayant servi à la construction du modèle valide alors les premiers résultats obtenus.

b - Autres points du domaine : vérification des pH optimaux

Pour les expériences visant à confirmer les pH optimaux, le temps est fixé à 0h (conformément à la réalité industrielle) et la vitesse prend la valeur médiane de 900 tours/min. Nous avons privilégié les essais pour les solutions comportant du chrome. En effet, les pH optimaux des métaux divalents et du chrome peuvent être très différents, par opposition au mélange Zn/Ni, où ils sont proches.

En outre, pour les solutions Zn/Ni de proportions 50/50, les essais portent sur deux pH de consigne encadrant la valeur de pH optimal du nickel : 10,2. Le pH optimal du zinc n'est pas testé. En effet, selon nos résultats, un rendement de précipitation de 100% est obtenu pour les deux métaux à un pH de 10,2, alors que le pH optimal obtenu pour Zn, plus faible ne donne pas totalement satisfaction pour Ni. Selon les résultats des manipulations de vérification des pH optimaux, la précipitation est totale pour les deux métaux dès 10,1.

Pour Ni/Cr, faute de résultats concluants pour Ni, les pH optimaux de référence sont ceux du chrome. Pour une proportion de 50/50, les pH testés encadrant le pH optimal (6,5) permettent d'atteindre un taux de précipitation de 100% pour le chrome mais aussi le nickel. Néanmoins, pour les mélanges où le nickel est

majoritaire, les pH optimaux du chrome sont insuffisants pour éliminer la totalité du nickel.

Pour le mélange Zn/Cr, les pH optimaux sont assez différents selon le métal considéré. Ainsi, les essais portent sur la valeur de pH permettant d'atteindre un taux de précipitation de 100% pour l'un et l'autre des métaux c'est-à-dire la valeur de pH la plus élevée. Pour un mélange équimolaire et une solution ne contenant que 5% de zinc, les pH optimaux respectifs du chrome et du zinc (6,6 et 7,9) permettent une élimination complète des deux métaux. Pour les mélanges testés dont le zinc est majoritaire (75% et 95%), le pH optimal de ce métal permet d'éliminer la totalité des deux métaux. Néanmoins, pour 95% de zinc, l'essai de précipitation à pH = 6,3 soit quasiment le pH optimal du chrome conduit à la précipitation de moins de 50% de zinc.

Les résultats des essais mis en œuvre permettent pour les proportions testées, de valider les pH optimaux obtenus pour les mélanges Zn/Ni et Zn/Cr et pour le Cr dans Ni/Cr. Pour Ni dans Ni/Cr, le modèle n'est pas utilisable, néanmoins des informations peuvent être obtenues à partir des résultats d'expériences menées pour le chrome. a validation du modèle s'est faite avec des points du domaine mais n'ayant pas servi à sa construction. D'autres expériences concernent l'influence de la proportion sur le rendement de précipitation.

c - Manipulations portant sur les proportions

Des manipulations supplémentaires sont aussi réalisées pour t=0h et v=900 tours/min pour caractériser l'influence du facteur proportion. Les pH de consigne correspondent aux valeurs médianes des gammes de variation, propres à chaque mélange. Une comparaison est faite dans le *Tableau III-10*, entre les rendements de précipitation calculés par le modèle et ceux obtenus à l'issue des essais.

Tableau III-10 : Evaluation des résidus pour des points du domaine, lors de manipulations portant sur la proportion

	pH	pH atteint	proportion en métal (%)	vitesse (tours/mn)	temps (h)	rendement de précipitation du métal		résidus**	résidus (%)
						modèle	expérience		
Cr dans Ni/Cr	6,4	6,5	75	900	0	0,95	0,99	0,04	4
	6,4	6,5	75	900	0	0,95	0,99	0,04	4
	6,4	6,2	75	900	0	0,80	0,83	0,03	3
	6,4	6,2	75	900	0	0,80	0,82	0,02	2
	6,4	6,5	25	900	0	0,94	1,00	0,06	6
	6,4	6,5	25	900	0	0,94	1,00	0,06	6
	6,4	6,5	50	900	0	0,98	1,00	0,02	2
	6,4	6,5	50	900	0	0,98	0,99	0,01	1
	6,4	6,5	90	900	0	0,87	0,99	0,12	12
	6,4	6,5	90	900	0	0,87	0,99	0,12	12
	6,4	6,3	95	900	0	0,95	1,00	0,05	5
	6,4	6,3	95	900	0	0,95	1,00	0,05	5
	6,4	6,5	10	900	0	0,91	1,00	0,09	9
	6,4	6,5	10	900	0	0,91	1,00	0,09	9
Zn dans Zn/Ni	10,0	10,2	25	900	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,0	10,2	75	900	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,0	10,2	75	900	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,0	10,2	50	900	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,0	10,1	50	900	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,0	10,1	10	900	0	1,01	0,99	-0,02	2
	10,0	10,2	10	900	0	1,02	0,99	-0,03	3
	10,0	10,2	90	900	0	1,02	1,00	-0,02	2
	10,0	10,3	90	900	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,0	10,3	90	900	0	1,00	1,00	0,00	0
Ni dans Zn/Ni	10,0	10,2	75	900	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,0	10,2	25	900	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,0	10,2	25	900	0	1,03	1,00	-0,03	3
	10,0	10,2	50	900	0	1,03	1,00	-0,03	3
	10,0	10,1	50	900	0	1,02	1,00	-0,02	2
	10,0	10,1	90	900	0	1,02	1,00	-0,02	2
	10,0	10,2	90	900	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,0	10,2	10	900	0	1,01	0,98	-0,03	3
	10,0	10,3	10	900	0	1,03	0,99	-0,04	4
	10,0	10,3	10	900	0	1,03	0,98	-0,04	4

Pour le mélange Ni/Zn, les résidus sont faibles en particulier pour le zinc. Pour la solution de Zn/Cr, les écarts sont corrects et ne dépassent pas 12%, à l'exception d'un cas pour le zinc dans un mélange contenant 5% de ce métal. Enfin les résidus sont peu importants (<5%) pour le chrome dans le mélange Ni/Cr. Pour le nickel, nous avons vu qu'un modèle de degré deux n'est pas adapté, ce qui explique l'importance des écarts.

Deux nouveaux rapports de proportion (5%/95% et 10%/90%) sont par ailleurs testés pour mettre en évidence le rapport minimal permettant l'influence d'un métal sur le pH de précipitation du métal associé. A un pH de 6,4, la proportion semble avoir un impact sur la précipitation. En effet, il semblerait aux vues des

résultats, que 10% de chrome soient insuffisants pour améliorer le pH de précipitation des 90% de nickel du mélange. Pour obtenir un rendement de précipitation en nickel entre 90 et 100%, la proportion en chrome doit être au minimum de 50% dans la solution métallique. A contrario, le nickel n'influence pas l'élimination du chrome.

Dès 50% de chrome dans un mélange Zn/Cr, un pH de 6,4 va permettre la précipitation totale des deux métaux exception faite de la solution à 95% de chrome, mais dont le pH atteint lors des essais est 6,2 et non 6,4[33]. Enfin, pour le mélange Ni/Zn, à pH=10, la précipitation est totale, indépendamment de la proportion des deux métaux. Comme il a déjà été dit, la proximité des pH de précipitation de ces métaux seuls en solution peut expliquer cette absence d'influence de la proportion, au pH testé.

d - Manipulations hors domaine

Pour les manipulations hors du domaine de validité des modèles, les valeurs des paramètres sont choisis en dehors des gammes de variation. Ainsi les pH testés sont respectivement 4,6 et 8,2 pour les mélanges contenant du chrome et 8,2 et 11,8 pour la solution Zn/Ni. Le temps est pris égal à 0h, pour se rapprocher des conditions industrielles. Les métaux en mélange sont présents en proportions identiques. Enfin, seule une vitesse de 1650 tours/min est testée. En effet, une vitesse inférieure à 300 tours/min ne permet pas l'agitation suffisante de la solution.

Des essais supplémentaires sont aussi réalisés pour les mélanges contenant du chrome, avec une vitesse dont la valeur appartient au domaine de validité des modèles (900 tours/min) ; les pH de consigne de ces manipulations sont pris entre 7,6 et 8,2 inclus, soit hors domaine.

La cohérence des résultats est vérifiée et leur analyse montre que pour le nickel dans Ni/Cr, un pH de 8,20 permet d'éliminer la totalité du chrome mais aussi du nickel. Pour le mélange Ni/Zn, ce pH permet de précipiter 98% du zinc initial mais simplement entre 64% et 67% de Ni. Ces résultats confirment que le chrome trivalent améliore la précipitation du nickel. Pour le zinc, les résultats montrent que l'effet est plus limité.

Les résultats et le détail des conditions expérimentales sont en annexe II-9. Le *Tableau III-11* présente le cas du mélange Zn/Cr. En outre, au sein du mélange Zn/Cr, un pH de 8,20 permet de précipiter la totalité des deux métaux. L'impact positif (diminution du pH de précipitation) du chrome est ainsi plus important que celui du nickel pour l'élimination du zinc, dans des conditions de laboratoire. Comme pour les vitesses appartenant au domaine de validité des modèles, une vitesse élevée de 1650 tours/min ne semble pas gêner la précipitation, mais elle n'en améliore pas particulièrement la qualité. Les résultats (à l'exception d'un échantillon dont la concentration résiduelle en chrome est « anormalement » élevée) montrent aussi, qu'un pH de 4,6 est trop faible pour permettre la précipitation quelque soit le mélange.

[33] La dernière goutte de soude, ajoutée lors de la précipitation, a entraîné le dépassement du pH de consigne.

Tableau III-11 : Evaluation des résidus pour des points hors domaine : cas du mélange Zn/Cr

	pH de consigne	pH atteint	proportion en zinc (%)	vitesse (tours/min)	temps (h)	rendement de précipitation du métal		résidus**	résidus (%)
						modèle	expérience		
Zn dans Zn/Cr	4,6	4,6	50	1650	0	2,58	0,02	-2,56	256
	4,6	4,6	50	1650	0	2,58	0,02	-2,57	257
	8,2	8,4	50	1650	0	2,16	1,00	-1,16	116
	8,2	8,4	50	1650	0	2,16	1,00	-1,16	116
	8,2	8,4	50	1650	0	2,16	1,00	-1,16	116
	8,2	8,5	50	1650	0	2,16	1,00	-1,16	116
	8,2	8,5	50	1650	0	2,16	1,00	-1,16	116
	8,2	8,5	50	1650	0	2,16	1,00	-1,16	116
	7,9	7,9	25	900	0	1,35	1,00	-0,35	35
	7,9	7,9	25	900	0	1,35	1,00	-0,35	35
	7,9	7,9	25	900	0	1,35	1,00	-0,35	35
	7,9	7,9	25	900	0	1,35	1,00	-0,35	35
Cr dans Zn/Cr	4,6	4,6	50	1650	0	0,71	0,27	-0,44	44
	4,6	4,6	50	1650	0	0,71	0,14	-0,57	57
	8,2	8,4	50	1650	0	2,8	1,00	-1,80	180
	8,2	8,4	50	1650	0	2,8	1,00	-1,80	180
	8,2	8,4	50	1650	0	2,8	1,00	-1,80	180
	8,2	8,5	50	1650	0	2,8	1,00	-1,80	180
	8,2	8,5	50	1650	0	2,8	1,00	-1,80	180
	8,2	8,5	50	1650	0	2,8	1,00	-1,80	180
	7,9	7,9	25	900	0	1,0	1,00	0,04	4
	7,9	7,9	25	900	0	1,0	1,00	0,04	4
	7,9	7,9	25	900	0	1,0	1,00	0,04	4
	7,9	7,9	25	900	0	1,0	1,00	0,04	4

** résidus = rendement de précipitation expérimental - rendement de précipitation calculé par le modèle

L'observation des résultats est cohérente avec les conclusions faites lors de l'établissement des modèles. Le traitement de ces résultats montre par ailleurs des écarts importants voire très importants entre les rendements de précipitation obtenus par l'expérience et ceux calculés par le modèle.

Les modèles ne sont pas valables en dehors du domaine étudié, défini par les bornes de variation des facteurs opératoires.

Le fait d'avoir modifié le « plan expérimental initial recommandé » (ajout de points au centre) en a diminué les propriétés statistiques. De plus les points les mieux ajustés sont, selon notre volonté, ceux au centre du domaine, au détriment des points plus éloignés. Ceci pourrait expliquer les « limites » des modèles pour les bornes du domaine expérimental. En effet, le modèle donne des résultats plus éloignés des rendements de précipitation obtenus expérimentalement, aux limites du domaine de validité c'est-à-dire pour des solutions monométalliques (100%). La qualité de l'ajustement ne peut pas être la même sur toute la gamme de proportions. Ceci n'est pas problématique, vu que l'intérêt de l'étude porte sur des mélanges, des informations existant déjà pour les métaux seuls en solution.

Conclusion

Les résultats des « manipulations de répétabilité » sont cohérents avec ceux des essais pour l'établissement des modèles. Par ailleurs, le modèle de degré deux n'est pas adapté pour le nickel dans le mélange Ni^{2+}/Cr^{3+} et pour le zinc dans Zn^{2+}/Cr^{3+}. Les autres modèles établis sont validés sur le domaine expérimental, défini par les limites de variation des facteurs mais ne sont pas utilisables en dehors.

Les résultats montrent que le chrome et le nickel d'une part et le chrome et le zinc d'autre part ont un effet positif réciproque (diminution de pH de précipitation propre de chaque métal). Lorsqu'il est en mélange avec un de ces deux métal divalent, le métal trivalent semble imposer son pH de précipitation, inférieur à celui des divalents.
Ces métaux ont par ailleurs des pH de précipitation différents nécessitant de faire des choix sur le pH de consigne, en fonction de l'élément à éliminer prioritairement. Il est intéressant d'envisager une élimination conjointe :

- **de Ni et Cr ainsi que de Zn et Cr d'une part, vu l'effet bénéfique du chrome,**
- **de Zn et Ni d'autre part, compte tenu de la proximité de leur pH de précipitation.**

Les expériences ont été menées sur des solutions synthétiques en laboratoire, le passage à une échelle pilote est alors indispensable avant d'envisager une application en milieu industriel.

Lors des essais pilote, les conditions opératoires sont optimisées en fonction des résultats obtenus ultérieurement : la vitesse n'est pas influente et le temps fixé à t=0 pour obtenir les meilleurs rendements de précipitation.

III.2 Echelle pilote

Pour envisager l'application des modèles obtenus au niveau laboratoire, en milieu industriel, il est indispensable de les éprouver à une échelle pilote, afin de mettre en exergue leurs limites et les adaptations nécessaires.

Ainsi les essais pilote doivent nous permettre de valider les modèles de précipitation métallique. Des expériences sur des proportions et des concentrations différentes de celles testées en laboratoire permettront d'appréhender la dérive de nos modèles. Nous chercherons aussi à évaluer la justesse des pH optimaux déterminés préalablement. La description des manipulations et le traitement des résultats sont précédés de la présentation du pilote de précipitation.

III.2.1 Prise en main du pilote

III.2.1.1 Description du pilote

Le pilote de précipitation/décantation MP50 utilisé a été conçu par Deltalab. La *Figure III-20* présente les trois modules constitutifs avec une numérotation pour les différentes unités :

- un circuit hydraulique : **(1) (2) (3)**,
- un circuit pneumatique : **(4) (5)**,
- un circuit électromécanique : **(6) (7) (8) (9)**.

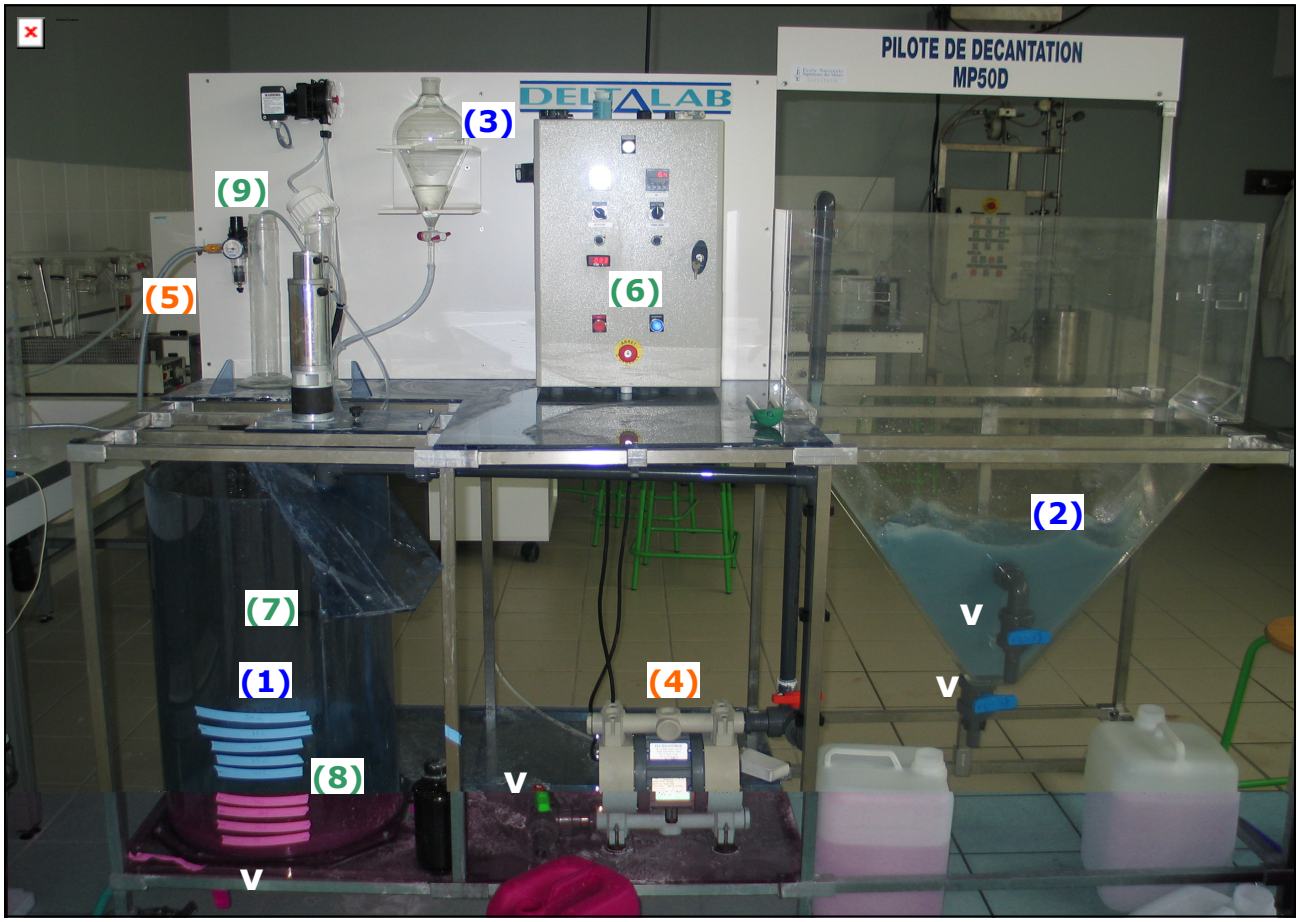


Figure III-20 : Le pilote de précipitation – photographie légendée

a - Le circuit hydraulique

Le circuit hydraulique comporte plusieurs éléments :

- une cuve de précipitation de 100L **(1)** pour recueillir les effluents à traiter,
- un décanteur **(2)**,
- une tuyauterie assurant le transfert du fluide de la cuve au décanteur,
- une ampoule à décanter **(3)** pour l'ajout d'adjuvant de précipitation (floculant, coagulant) par écoulement gravitaire.

La vidange de ce circuit peut se faire en quatre points (V) : sous la cuve, au niveau de la pompe et au bas du décanteur par 2 vannes de vidange.

b - Le circuit pneumatique

Le circuit pneumatique est constitué de deux éléments :

- une pompe pneumatique à membrane **(4)**,
- un tuyau d'alimentation en air comprimé **(5)**.

L'alternance des phases de compression/décompression permet le transfert du fluide, sans destruction des flocs formés dans la cuve de précipitation. Leur intégrité a été contrôlée visuellement, en faisant repasser la solution « précipitée » du décanteur à la cuve initiale.

c - Le circuit électro-mécanique

Le circuit électro-mécanique comporte :

- un agitateur mécanique tripâle **(7)** pour l'homogénéisation des solutions dans la cuve,
- un pH-mètre **(8)** (sonde et « boîtier ») pour le suivi du pH,
- une pompe péristaltique **(9)** assurant l'injection de base voire d'acide en vue d'une correction du pH dans la cuve pour atteindre celui de consigne,
- un tableau d'alimentation **(6)**, pour la centralisation des commandes et des données inhérentes au déroulement de la manipulation, présenté sur la *Figure III-21*.



Figure III-21 : Tableau d'alimentation - photographie légendée

Ce tableau d'alimentation permet :

- l'alimentation électrique des différents éléments précités **(6.1)**,
- la lecture en continu du pH grâce à un afficheur digital **(6.2)** et la programmation du pH de consigne
- la lecture de la vitesse de rotation de l'agitateur grâce à un afficheur digital **(6.3.2)** et son réglage manuel ou automatique **(6.3.1)**,
- l'utilisation de la pompe péristaltique pour contrôler l'arrêt de l'injection de base ou d'acide à la valeur consigne programmée. Deux modes sont possible : manuel ou automatique **(6.4.1)**. Il s'agit respectivement, d'un réglage manuel et d'une activation du débit ou selon le pH de consigne, préalablement programmé **(6.4.2)**.

III.2.1.2 Adaptation du pilote aux essais mis en oeuvre

Le pilote bien que conçu pour la précipitation mérite des adaptations pour en optimiser l'utilisation lors de nos essais.

a - Graduation de la cuve

En l'état, la cuve de précipitation ne comporte pas de repères pour connaître le volume qu'elle contient. Or pour nos essais, il doit être connus afin de respecter les proportions en métaux dans les mélanges, établies au préalable.
La cuve fait l'objet d'une graduation tous les 5 L, de 5 à 50 L (volume maximal des solutions) à l'aide d'une fiole jaugée de 5 L (± 1,2 mL). Le protocole de lavage nécessite un repère supplémentaire à 100 L.

b - Repositionnement de l'agitateur

Au cours d'un premier essai, l'observation est faite de la formation d'un vortex au moment de l'agitation à des vitesses relativement faibles de 80 tours/min. Lors de la mise en rotation du fluide, seules ses composantes horizontales sont sollicitées [Roustan M. 2002]. Ainsi comme le montre la *Figure III-22*, le mélange ne se fait pas verticalement. La création d'un vortex pourrait s'expliquer d'une part par l'absence de contre pales ou chicanes et d'autre part par la confusion entre l'axe de la cuve et celui de l'agitateur.

Pour pallier au problème rencontré, l'agitateur est excentré et incliné de 10°. Les courants horizontaux sont en outre « brisés » par les parois de la cuve. Les composantes verticales de la vitesse sont renforcées et le mélange est optimisé.
La *Figure III-22* compare le comportement d'un fluide lors de la création d'un vortex et en présence d'un arbre incliné et excentré.

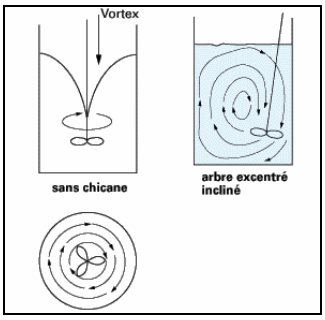


Figure III-22 : Comportement d'un fluide dans le cas d'un vortex et d'une agitation excentrée inclinée [Roustan M., 2002]

c - Point d'injection des réactifs de précipitation

Par défaut, l'injection de la soude voire de l'acide se fait dans la partie basse de la cuve mais à proximité de la sonde pH. Or Roustan et al préconise que pour une homogénéisation optimale, l'injection d'un liquide dans un liquide agité soit faite dans la zone la plus turbulente [Roustan M., 2002].

L'alimentation en additif est ainsi déplacée près de la tige d'agitation, à 10 cm de la surface du mélange, soit à l'endroit où la zone nous semble la plus turbulente.

La description des unités du pilote, des aspects et contraintes techniques étant faite, nous allons aborder les manipulations mises en œuvre afin de valider les modèles établis.

III.2.2 Manipulations de validation du modèle

III.2.2.1 Adaptation du protocole expérimental du laboratoire à l'échelle pilote

a - Protocole général

L'objectif est de valider les modèles obtenus à l'aide du titrateur automatique à l'échelle laboratoire. Il est alors indispensable de transposer le plus fidèlement possible le protocole utilisé pour ces essais aux manipulations pilote. L'effet d'échelle oblige cependant à modifier et adapter le protocole. Les différentes étapes mises en œuvre aux échelles laboratoire et pilote sont présentées sur la *Figure* III-23.

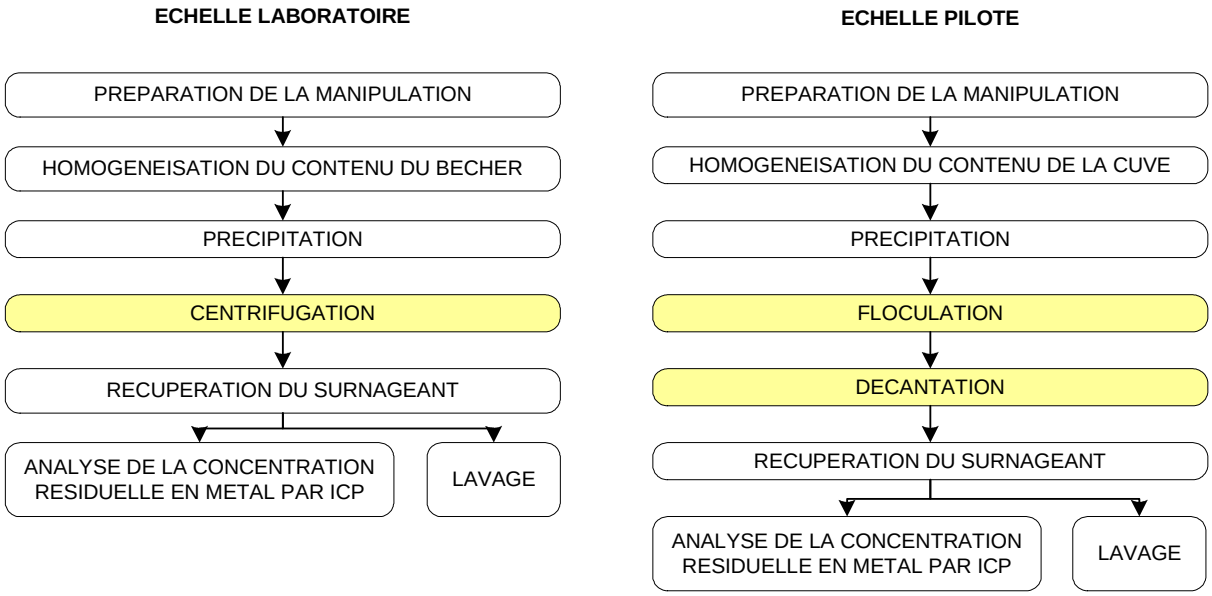


Figure III-23 : Comparaison des protocoles utilisés aux échelles laboratoire et pilote

La majorité des étapes pour le pilote sont communes à celles utilisées en laboratoire. Néanmoins, l'étape de centrifugation non envisageable au niveau pilote, est remplacée par les deux phases de floculation et de décantation. Ces opérations sont celles employées en milieu industriel où la séparation précipité/phase liquide ne peut se faire par centrifugation.

Les étapes communes aux deux protocoles peuvent néanmoins contenir des actions différentes. Pour le pilote, le détail de ces étapes opératoires figurent en annexe III-10. En outre au niveau pilote, le lavage est plus contraignant en terme de temps requis et de mise en oeuvre.

b - Optimisation du temps de manipulation

Pour éprouver le protocole, le maîtriser pratiquement et évaluer le temps d'une manipulation, une expérience test est mise en œuvre. Le *Tableau III-12* montre la durée des différentes étapes.

Tableau III-12 : Importance des différentes étapes lors d'une manipulation de référence

Etapes du protocole	Durée (min)
Préparation des solutions mères (hors soude)	30
Préparation de la manipulation	10
Homogénéisation	10
Précipitation	50
Décantation	96
Prélèvement de surnageant	5
Lavage	60
Durée totale	261

Avec plus de 4h, la durée totale d'une manipulation est conséquente et doit être optimisée. Parmi les trois étapes les plus consommatrices en temps, la précipitation et le lavage ne peuvent pas être minimisés. La durée de la précipitation dépend en effet du pH de consigne. L'efficacité du lavage est garante de la qualité des résultats obtenus, il est difficile d'envisager d'en réduire le temps sans porter atteinte aux résultats. La décantation est donc la phase à optimiser.

c - La sédimentation : une étape à optimiser

c.1 - Les paramètres d'influence de la vitesse de décantation

Au sein du décanteur, il se produit un mécanisme de décantation statique c'est-à-dire sans apport d'énergie extérieure. Il s'agit de la sédimentation de particules dans un liquide, souvent de l'eau ou une solution aqueuse, sous l'effet de la pesanteur. La séparation solide-liquide est influencée par trois facteurs principaux : [Blazy P., 1999]

- la concentration en solides,
- la différence de masses volumiques du solide et du liquide (La forme et les caractéristiques superficielles des solides ainsi que la viscosité du liquide influent sur la vitesse de sédimentation.),
- la taille des particules solides et leur distribution granulométrique, les particules les plus fines ayant la vitesse de sédimentation la plus lente.

Pour augmenter la vitesse de sédimentation, il apparaît qu'un seul facteur est modifiable sans léser la qualité des manipulations. La taille et la distribution des particules sont ainsi modifiées par l'introduction d'une étape de floculation, au cours de laquelle les particules précipitées sont agglomérées.

c.2 - L'introduction d'une étape de floculation

La floculation fait partie intégrante de la chaîne de traitement des effluents chez SFTS. Cette étape a été introduite à l'échelle pilote, pour être représentative de la situation industrielle. En outre, nous avons pris soin, d'une part d'utiliser le même type de floculant, un floculant cationique de type copolymère d'acrylate et un polymère cationique, et d'autre part de ne pas passer au préalable par une étape de coagulation.

Le mécanisme de floculation est détaillé à la partie I, le paragraphe suivant présente alors les paramètres de floculation et décantation.

c.3 - Définition des paramètres de floculation et de décantation

Les paramètres de floculation et de décantation c'est-à-dire le gradient et la durée d'agitation ainsi que la concentration sont déterminés selon les résultats de la bibliographie.

Le *Tableau III-13* présente des valeurs pour le gradient d'agitation G, et pour les temps de décantation et de floculation et les références bibliographiques correspondantes.

Tableau III-13 : Valeurs du gradient d'agitation (G) et des temps de floculation et décantation, selon différentes sources bibliographiques

Références bibliographiques	G en s^{-1}	Temps de floculation (min)	Temps de décantation (min)
Mémento technique de l'eau - Degrémont (1999)	100		10
Mémento de l'exploitant de l'eau et de l'assainissement – Lyonnaise des eaux (1986)	40	20	15
Beaudry (1984)	20 à 60		

[Degrémont, 1989], [Lyonnaise des eaux, 1986], [Baudry P., 1984]

Pour nos manipulations, les temps de floculation et de décantation sont pris égaux à 20 min, soit la valeur proposée la plus élevée, afin de garder une marge de sécurité. Le gradient d'agitation retenu est de 40 s^{-1}. Il s'agit de la valeur donnée par le Mémento de l'exploitant de l'eau et de la valeur médiane de l'intervalle proposé par Beaudry.

Pour la concentration en floculant, l'intervalle retenu entre 0,5 et 5 mg/L correspond aux valeurs données par le Mémento technique de l'eau, pour les effluents de traitement de surfaces. En outre, la concentration en floculant est déterminée avec plus de précision, après des essais de floculation sous forme de jar tests.

d - Mise en œuvre des essais de floculation par jar tests

d.1 - Détermination des paramètres lors des essais de floculation

La conduite de jar tests vise d'une part à déterminer la concentration optimale de floculant et d'autre part, à vérifier les autres paramètres opératoires définis de manière bibliographique.

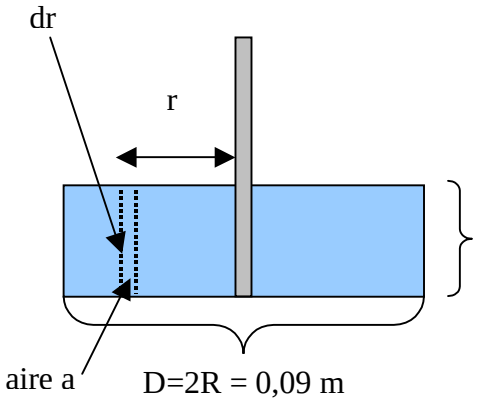
Les essais portent sur des solutions contenant un mélange de 50 % de zinc et 50% de nickel. L'hypothèse est faite que le mélange est représentatif et qu'il donne la concentration en floculant pour l'ensemble des couples bimétalliques dans les proportions testées.

Les essais comportent deux séries, de six béchers chacune : le premier jar test permet d'obtenir une concentration optimale en floculant, affinée après un second jar test.

En outre, les vitesses d'agitation utilisées en laboratoire ne sont pas facilement transposables au niveau pilote, parce que les échelles sont différentes et qu'il y a introduction d'une vitesse supplémentaire pour les essais pilote (une vitesse lors de la floculation et une pour la précipitation).

De plus, il est nécessaire de déterminer à partir du gradient d'agitation, la vitesse d'agitation optimale des essais de floculation. Pour garantir la transposition des conditions opératoires au pilote, ce gradient doit alors être le même.

La vitesse du fluide est transposée à la pale de l'agitateur utilisé pour les essais de floculation. Un certain nombre de paramètres géométriques relatifs à l'agitateur ont été définis dans ce but. Il sont présentés sur la *Figure III-24* et permettent le calcul de la vitesse d'agitation (*Equation III-7*).



H : hauteur de la pale (m)
D : longueur de la pale (m)
R : distance axe - bout de pale (m)
A : aire de la pale (m²)

r : distance axe-bout du fragment (pour le calcul de l'intégral) (m)
dr : fragment de la pale (pour le calcul de l'intégrale) (m)
a : fragment de l'aire A de la pale (a=2Hdr) (m²)

Figure III-24 : Dimensions de la pale de l'agitateur

Par ailleurs, le calcul de la fréquence d'agitation N fait intervenir le coefficient de traînée Ct, de la pale . Nous avons alors obtenu la valeur de Ct en calculant le rapport D/H = 4,5. En le reportant sur la courbe de la *Figure III-25*, il résulte Ct = 1,18.

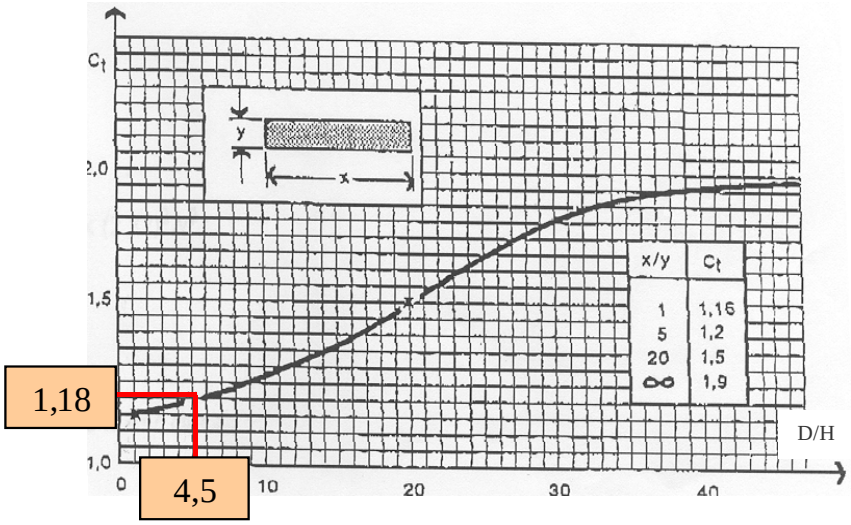


Figure III-25 : Abaque de détermination du coefficient de traînée pour la pale d'un agitateur laboratoire [Baudry P., 1984]

Le gradient de vitesse d'agitation G traduit l'évolution de l'intensité de l'agitation mécanique du liquide [Baudry P., 1984] ; il correspond à l'inverse d'un temps (s^{-1}). Il est caractérisé par la relation de l'*Equation III-5*.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad <=> \quad P = G^2 V \mu$$

G : gradient de vitesse (s^{-1})
P : puissance dissipée par l'agitateur dans le milieu agité (W)
V : volume de la chambre (m^3)
μ : viscosité dynamique de l'eau (Pa.s ou kg/m.s)

Équation III-5 : Définition du gradient de vitesse G (Baudry P., 1984]

Pour un mobile d'agitation à pales minces et étroites (hypothèse posée pour notre cas), la puissance dissipée s'exprime selon la relation de l'*Equation III-6*.

$$P = \tfrac{1}{2}\, Ct \rho a v_r^3 \quad \text{avec } v_r = 0.75\, v \text{ et } v = 2\Pi RN$$

Ct : coefficient de traîné (sans unité)
a : fragment de l'aire A de la pale (m^2)
R : distance axe - bout de la pale (m)
N : fréquence d'agitation (s^{-1})
v_r : vitesse de la pale d'un mobile à pales mince (m/s)
v : vitesse « générale » d'un mobile
ρ : masse volumique du liquide (kg/m^3)

Équation III-6 : Puissance dissipée pour un mobile à pales minces et étroites

Comme la puissance s'applique en chacun des points de la pale en fonction de la distance axe de l'agitateur–point d'appuis, nous intégrons *l'Equation III-6* selon r (*Figure III-24*).

L' *Equation III-7* présente le résultat obtenu.

Comme a= 2Hdr,

$$P = Ctρ\ (\ 0{,}75 \times 2\Pi N)^3\ H \int_0^R r^3 dr$$

$$P = \frac{(0{,}75 \times 2\Pi N)^3 \rho Ct H R^4}{4}$$

Équation III-7 : Intégration de la puissance selon r

Si nous considérons les *Equations III-6* et *III-7* nous pouvons définir la valeur de la vitesse d'agitation correspondant à un gradient G de 40 s^{-1}, selon l'*Équation III-8*.

$$P = G^2 V \mu = \frac{(0{,}75 \times 2\Pi N)^3 \rho Ct H R^4}{4} \Leftrightarrow N = \sqrt[3]{\frac{4 G^2 V \mu}{(0{,}75 \times 2\Pi)^3 \rho Ct H R^4}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 40^2 \times 0{,}5 \times 10^{-3} \times 0{,}001}{(0{,}75 \times 2\Pi)^3 \times 1000 \times 1{,}18 \times 0{,}02 \times 0{,}045^4}} \approx 0{,}68\ S^{-1}$$

Avec Ct= 1,18
μ = 0,001 kg/m.s (viscosité dynamique de l'eau à 20°C)
ρ = 1000 kg/m^3 (masse volumique de l'eau)
V = 500 mL (volume du bécher)

Équation III-8 : Détermination de la vitesse d'agitation pour G=40 s-1

La fréquence d'agitation optimale pour une floculation de qualité est de 0,68 s^{-1} soit une vitesse d'environ 40,67 tours/min. Un décalage de + 3 % a été mesuré par stroboscopie entre la vitesse d'agitation indiquée et la valeur réelle.

Nous avons donc en définitive pris une valeur de 45 tours/min.

d.2 - Protocole des essais de floculation

Le protocole des essais de floculation est présenté sur le synoptique de la *Figure III-26*. Il comprend la préparation des solutions et les étapes du jar test.

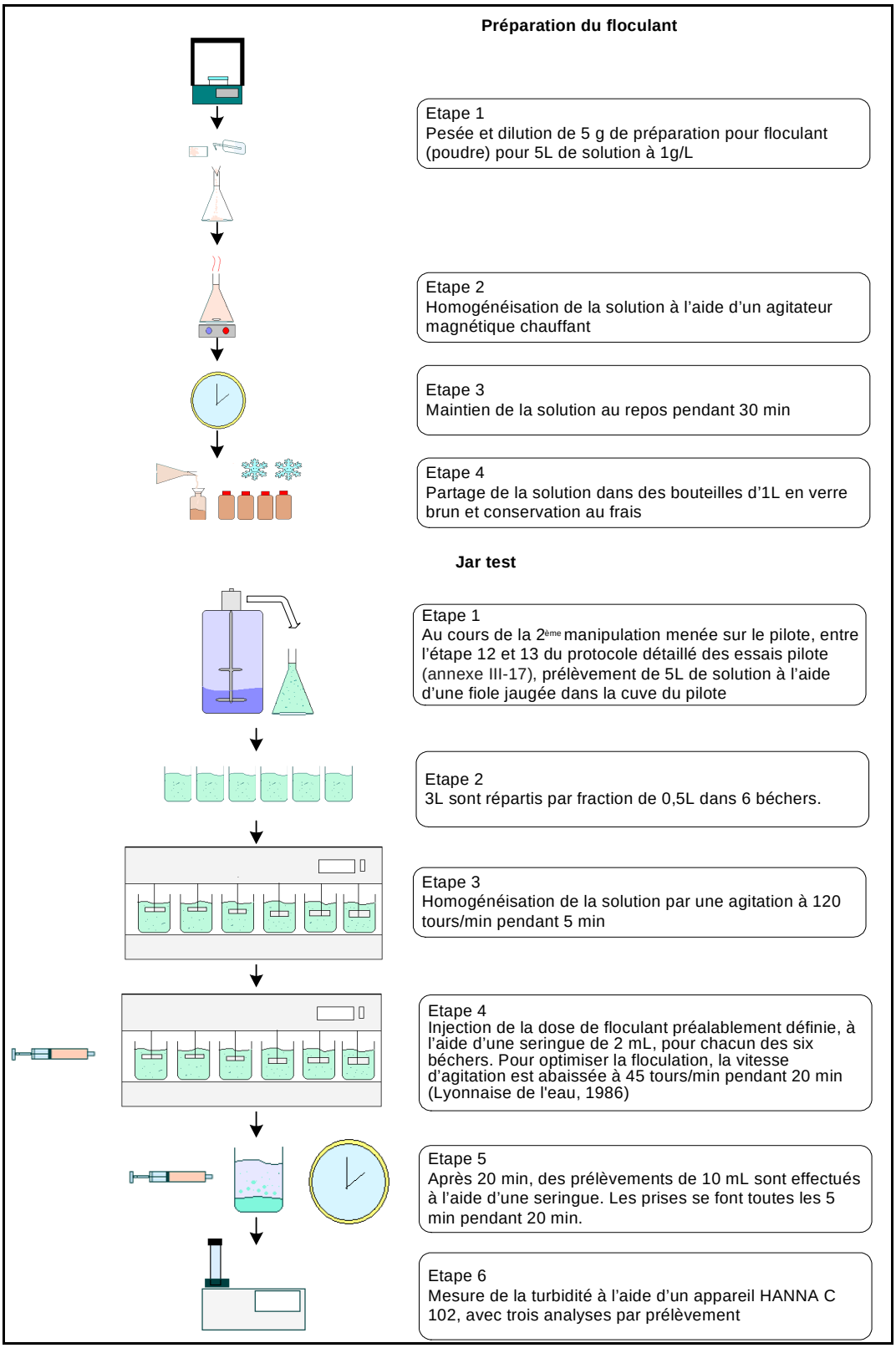


Figure III-26 : Synoptique du protocole des tests de floculation

d.3 - Résultats des essais de floculation

Deux jar tests successifs sont mis en œuvre : les seconds essais de floculation visent à affiner les résultats obtenus lors du premier jar test.

Les tests portent sur des solutions métalliques équimolaires contenant du zinc et du nickel. Six concentrations en floculant sont testées, entre 0 et 5 mg/L. La composition des différentes solutions des deux jar tests figure en annexe III-11. Une mesure de turbidité est effectuée après 5, 10 et 15 min pour les six solutions. Le *Tableau III-14* et la *Figure III-27* présentent les résultats obtenus pour le premier jar test.

Tableau III-14 : Turbidité (NTU) obtenue en fonction du temps de floculation, pour les six solutions

	Concentration floculant (mg/l))					
Temps de la mesure (min)	0	1	2	3	4	5
5	50,03	10,96	0,20	0,87	1,58	2,23
10	42,84	6,24	0,16	0,49	0,90	1,33
15	35,02	3,53	0,01	0,31	0,20	0,84

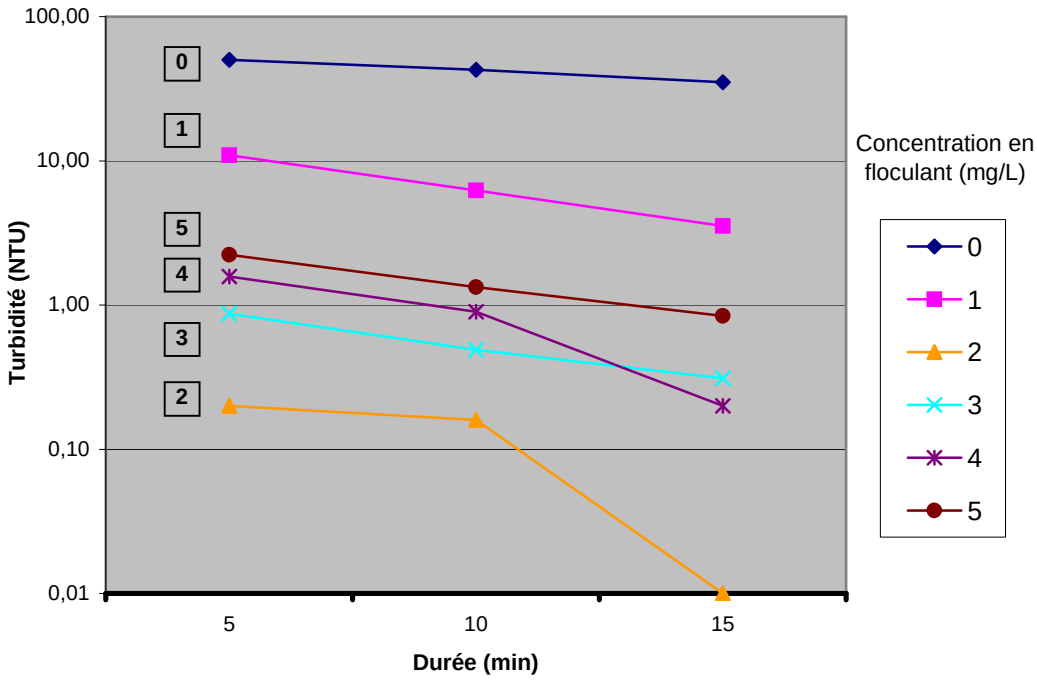


Figure III-27 : Evolution de la turbidité en fonction de la durée de décantation

En l'absence de floculant, la turbidité est forte et ne diminue quasiment pas avec le temps. Selon les concentrations de floculant ajouté, il va permettre une diminution plus ou moins importante de la turbidité des solutions. Après 10 min, il est possible d'observer une chute rapide pour la solution à 2mg/L de floculant.

Il apparaît ainsi, selon les résultats de ce premier jar test que les valeurs de turbidité les plus faibles sont obtenues pour cette concentration (solution 3) (annexe III-11). Pour affiner ce résultat un second jar test est mené pour des

concentrations en floculant entre 0,4 et 2,4 mg/L avec un pas de 0,4 [Lyonnaise des eaux, 1986]. Les mesures de turbidité sont effectuées à trois reprises pour chaque échantillon dans un souci de reproductibilité. Les moyennes des valeurs sont présentées dans le *Tableau III-15*.

Tableau III-15 : Moyennes des turbidités (NTU) à 10^{-2} près obtenues pour les différents prélèvements[34]

	Concentration floculant (mg/l))					
Temps de la mesure (min)	0,4	0,8	1,2	1,6	2	2,4
T1 = 5	174,67	186,67	178,67	178,00	179,33	192,00
T2 = 10	8,67	5,87	5,03	3,01	2,82	3,88
T3 = 15	5,90	1,62	1,03	1,23	0,63	1,09
T4 = 20	3,41	0,86	0,61	0,49	0,19	0,67

Les temps de floculation ont par ailleurs été élargis à 20 min, afin de voir si la tendance observée après un quart d'heure se poursuit.

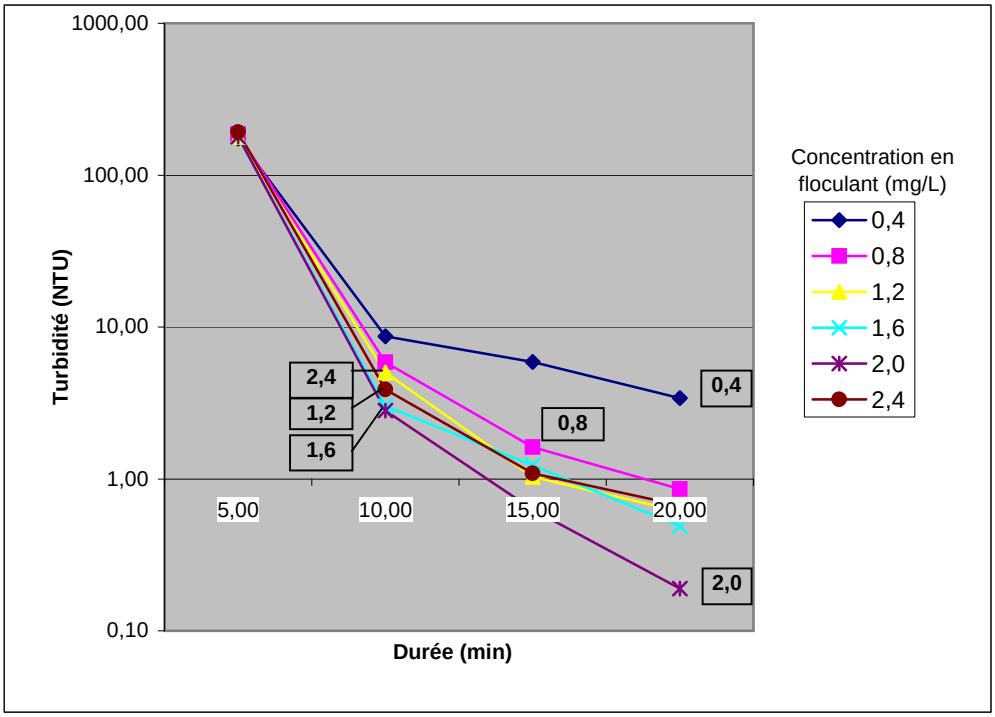


Figure III-28 : Evolution de la turbidité en fonction du temps de décantation

La *Figure III-28* montre l'évolution de la turbidité en fonction des différents temps pour les concentrations en floculant testées. Les courbes ont toutes la même allure (exception faite de celle à 0,4 mg de floculant/L). Après 10 min, la turbidité est beaucoup faible que la valeur obtenue à t=5min (environ 188 unités en $\log_{10}$ pour la solution 6 à 2,4 mg/L de floculant). 20 min sont nécessaire pour atteindre la turbidité la plus faible, (parmi toutes celles mesurées), légèrement

[34] La différence des valeurs de turbidité entre les deux jar-tests peut s'expliquer par des concentrations métalliques dans les solutions initiales différentes.

inférieure à celle obtenue après 15 min. Quelque soit le temps de floculation (suffisant), 2mg/L d'additif permettent d'obtenir les solutions les plus limpides.

La concentration en floculant sera donc prise égale à 2mg/L. Elle correspond à celle utilisée au sein de l'entreprise SFTS. Néanmoins, il est délicat de rapprocher ces deux valeurs, car, dans un cas il s'agit de solutions synthétiques et dans l'autre d'effluents industriels de composition différente.

Outre la décantation, les vitesses d'agitation doivent également être optimisées pour les différentes étapes des essais pilote.

e - Détermination des vitesses d'agitation pour les phases de mélange et de floculation lors des essais pilote

Chaque essai de précipitation comporte en fait deux phases d'agitation, caractérisées par un rôle et des paramètres différents. Nous avons alors pris soin de définir la vitesse d'agitation optimale de chacune de ces phases, en intégrant les caractéristiques du dispositif d'agitation du pilote.

e.1 - Caractérisation du dispositif d'agitation du pilote

Le dispositif d'agitation du pilote est, avec celui de mesure du pH un élément essentiel au bon déroulement des essais. Ses caractéristiques techniques et géométriques déterminent les vitesses d'agitation les plus adaptées. Leur définition nécessitent de poser les deux hypothèses suivantes :

- l'hélice du pilote est de type pales minces et correspond aux caractéristiques des hélices Lump de type LC [Roustan M., 2002].
- le dispositif d'agitation peut être considéré comme standard c'est-à-dire :
  - ✓ le diamètre de la cuve correspond à la hauteur du liquide,
  - ✓ le diamètre du mobile d'agitation représente environ 1/3 du diamètre de la cuve,
  - ✓ la hauteur du mobile par rapport au fond de la cuve est égale au diamètre du mobile d'agitation.

Les données nécessaires aux calculs des vitesses d'agitation sont synthétisées dans le *Tableau III-16*.

Tableau III-16 : Caractéristiques techniques du dispositif d'agitation et de la cuve

Mobile d'agitation		Cuve	
Nombre de mobiles	2	Diamètre (m)	0,4
Nombre de pales	3	Hauteur mobile – fond (m)	0,15
Classe du mobile	Axial		
Diamètre (m)	0,14		
Type (H1)	LC (Lump)		
Npo (…)	0,23		

Ces données vont permettre de définir la vitesse optimale d'agitation et de mélange.

e.2 - Vitesse d'agitation lors de la phase de mélange

Une étape d'agitation est nécessaire avant de réaliser la précipitation, afin d'assurer l'homogénéisation de la cuve contenant les solutions mères métalliques et l'eau de dilution. Un mélange homogène est alors obtenu si le fluide est placé en régime turbulent [Roustan M., 2002]. Ce fluide est caractérisé par des mouvements non isotropes responsables d'un mélange des filets fluides.

Par ailleurs, le régime hydrodynamique d'un écoulement peut être caractérisé par le nombre de Reynolds (Re). Sans dimension, il reflète le rapport des forces d'inertie sur les forces de viscosité [Degrémont, 1989].
Or pour une agitation initiée par un mobile axial, Re doit dépasser 10^5 pour qu'il y ait turbulence [Roustan M., 2002].

Nous avons alors cherché à déterminer la vitesse d'agitation minimale à appliquer pour engendrer des conditions de turbulence dans la cuve en utilisant l'*Équation III-9*.

$$\mathrm{Re}=\frac{N\rho d^2}{\mu}=10^5 \Leftrightarrow N=\frac{10^5\times\mu}{\rho d^2}=\frac{10^5\times 0{,}001}{1000\times 0{,}15^2}\approx 4{,}45 \text{ tr.s}^{-1} \text{ soit environ } 266{,}67 \text{ tr.min}^{-1}$$

ρ : masse volumique du liquide (kg/m^3)
N : fréquence de rotation de l'agitateur (s^{-1})
μ : viscosité dynamique de l'eau (Pa.S ou kg/m.s)
d : diamètre du mobile d'agitation (m)

Équation III-9 : Détermination de la vitesse minimale permettant un régime turbulent

Ainsi, la vitesse d'agitation doit être maintenue à plus de 267 tr.min^{-1}. En pratique nous avons opté pour 300 tr.min^{-1}, vitesse maximale de l'agitateur.

e.3 - Vitesse d'agitation lors de la phase de floculation

La vitesse d'agitation est un élément déterminant de la phase de floculation. Cette vitesse doit correspondre au gradient de vitesse optimale de floculation déterminé lors des essais de jar tests c'est-à-dire G = 40 s^{-1}. La puissance dissipée est donnée par :

$$P = G^2 V \mu$$

G : gradient de vitesse (s^{-1})
P : puissance dissipée par l'agitateur dans le milieu agité (W)
V : volume de la chambre considéré (m^3)
μ : viscosité dynamique (Pa.s ou kg/m.s)

Or pour un mobile d'agitation complexe[35], la puissance dissipée peut être définie comme suit :

$$P = Npo \rho N^3 d^5$$

P : puissance dissipée par l'agitateur dans le milieu agité (W)
ρ : masse volumique du liquide (kg/ m^3)
N : fréquence de rotation de l'agitateur (s^{-1}).
Npo : nombre de puissance en régime turbulent (sans unité)
μ : viscosité dynamique de l'eau (Pa.s ou kg/m.s)
d : diamètre du mobile d'agitation (m)

Il en découle la relation suivante :

$$Npo \rho N^3 d^5 = G^2 V \mu \Leftrightarrow N = \sqrt[3]{\frac{G^2 V \mu}{Npo d^5 \rho}}$$

Équation III-10 : Expression de la fréquence de rotation de l'agitateur

Le volume expérimental étant soit de 25 litres soit de 50 litres, il découle les fréquences suivantes :

$$N_{25\,L} = \sqrt[3]{\frac{40^2 \times 0.025 \times 0,001}{0,23 \times 0,15^5 \times 1000}} \approx 1,3 \text{ tr.s}^{-1} \text{ soit environ } 78 \text{ tr.min}^{-1}$$

$$N_{50\,L} = \sqrt[3]{\frac{40^2 \times 0,050 \times 0,001}{0,23 \times 0,15^5 \times 1000}} \approx 1,7 \text{ tr.s}^{-1} \text{ soit environ } 102 \text{ tr.min}^{-1}$$

Équation III-11 : Détermination de la fréquence de rotation de l'agitateur (en tr/min)

Par calcul, nous avons obtenu des vitesses de 78 tr/min et 102 tr/min respectivement pour des volumes de cuves de 25 et 50 litres.

Les vitesses d'agitation du mélange et de floculation sont déterminées pour se placer dans des conditions optimales. Néanmoins, les hypothèses posées au §e.1 de ce paragraphe, sont responsables de certaines incertitudes.

A défaut de données techniques précises sur l'agitateur, nous avons rapproché sa géométrie, d'un dispositif d'agitation bien connu. Comme, le nombre de puissance de l'hélice dépend de sa configuration, cette approximation a des répercussions sur la valeur obtenue, bien que vraisemblablement très proche de la réalité.

De plus, pour un volume de 50L, la cuve de précipitation est quasi parfaite (H≈D≈0,4 m). Même si cette propriété n'est pas vérifiée pour 25L, l'absence d'informations sur les facteurs de correction à appliquer nous conduit également à considérer la cuve comme parfaite.

[35] Il ne s'agit plus d'un mobile simple à pales minces et étroites comme dans le cas du jar test

f - Le lavage du pilote

Le lavage du pilote entre les différents essais est une étape déterminante pour la fiabilité des résultats obtenus. Il doit donc être maîtrisé.
Le lavage doit d'une part être normalisé en un protocole pour éviter une contamination entre les expériences. Le nombre de cycle de lavage doit d'autre part être fixé pour ne pas affecter la reproductibilité des essais. Le protocole d'un cycle de lavage comporte ainsi treize étapes détaillées en annexe III-11.

Deux paramètres sont à considérer :

- le volume d'eau pour le lavage est égal au volume expérimental pour avoir un effet de dilution suffisant ;
- le débit de passage des eaux de la cuve de précipitation vers le décanteur est conséquent pour assurer le déplacement des flocs et autres particules éventuellement retenus dans les coudes de la tuyauterie et dans la pompe. En outre, le débit de pompage est de 0,9 L/s équivalent à une dépression de pompage de 4 à 4,5 bars.

Quant au cycle de lavage, il est conditionné par une double exigence. En plus de limiter les interférences entre deux essais, l'objectif est de définir le cycle de lavage permettant d'obtenir des eaux conformes aux normes de rejet en vigueur, pouvant être rejetées directement dans le réseau d'assainissement.

L'hypothèse est faite qu'une dilution du volume expérimental par cinq permet d'atteindre des valeurs inférieures à 0,1 mg/L.
Les dernières eaux de rinçage de cinq cycles de lavage sont ainsi analysées lors de trois essais successifs.

- Essai 1 : mélange de 50 % de zinc et 50% de nickel avec pH=10,3 (manipulation test)
- Essai 2 : mélange de 50% de zinc et 50% de nickel avec pH = 10
- Essai 3 : mélange de 25% de zinc et 75% de nickel avec pH = 10,1.

Les analyses pour les deux premiers essais se font par une méthode colorimétrique de terrain afin d'obtenir rapidement des résultats et avec un degré de précision suffisant.
La 3ème série est analysée par ICP. L'ensemble des valeurs est consigné dans le *Tableau III-17*.

Tableau III-17 : Concentration en métal dans les dernières eaux de rinçage des cycles de rinçage

Essais	Concentration (mg/L)	Lavage 1	Lavage 2	Lavage 3	Lavage 4	Lavage 5	Méthode	Seuil de rejet (mg/L)
1	Ni	**5,54**	0,62	0,29	0,22	0,09	colorimétrique	5mg/L
	Zn	0,22	3,52	0,15	0,10	0,09		
2	Ni	**6,20**	0,17	0,45	0,11	0,03		
	Zn	0,09	**5,04**	ND	0,17	0,13		
3	Ni	0,06	0,30	0,01	0,01	0,06	ICP	
	Zn	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01		

Les résultats montrent que la décroissance de la concentration en métal n'est pas systématique avec le nombre de lavages.
De plus, deux cycles de lavages pourraient suffire pour respecter la valeur limite de 5 mg/L.
Néanmoins, les valeurs en gras ne sont pas conformes aux limites de rejet. Elles semblent de surcroît, aberrantes (comme la valeur de 3,52 mg/L pour le zinc dans le 2ème lavage de l'essai 1), en comparaison de l'ensemble des valeurs du *Tableau III-17*. Mais par précaution, aucun résultat n'est écarté.
Enfin, les cinq lavages réalisés permettent d'atteindre une concentration en métal inférieure à 0,1 mg/L, exception faite d'une des valeurs obtenues pour le dernier lavage.

Nous pouvons en outre considérer cinq lavages comme suffisants pour éviter toute pollution d'un essai à l'autre, tout en n'alourdissant pas les manipulations de manière inconsidérée. Conformes aux normes de rejets, les eaux de rinçage du pilote sont rejetées dans le réseau d'assainissement.

Le passage de l'échelle laboratoire au niveau pilote est délicate, nécessitant une adaptation du protocole des essais. La modification du protocole introduit une erreur supplémentaire dans l'objectif de vérifier au niveau pilote, l'application des résultats obtenus en laboratoire.

L'adaptation est un passage obligatoire pour tester la validité des modèles et intégrer une dimension pré-industrielle, intermédiaire à toute application industrielle.

III.2.3 Réalisation des essais et traitement des résultats

III.2.3.1 Conditions opératoires des différents essais

Compte tenu de la durée et de la difficulté de mise en œuvre d'un essai d'une part et du volume important des effluents (surnageants et eaux de rinçage au dessus des normes de rejet) à traiter à l'issue des manipulations d'autre part, seuls dix-huit essais sont réalisés, trois par modèle établi.

Nous avons jugé judicieux de tester des proportions différentes de celles utilisées pour l'établissement des modèles. Ces proportions appartiennent aux plages de valeurs suivantes :

- métal 1 du mélange : 20% à 40% et métal 2 : 80% à 60%,
- métal 1 du mélange : 40% à 60% et métal 2 : 60 % à 40%,
- métal 1 du mélange : 60% à 80% et métal 2 : 40% à 20%.

Il faut souligner que les rapports de proportions ayant servi à la construction des modèles (25%/75%, 50%/50% et 75%/25%) appartiennent chacun à une des trois plages de variation précitées.

Par ailleurs nous avons cherché à éviter les proportions se rapprochant d'une solution monométallique, pour garantir l'influence d'un métal sur l'autre et pour être dans des rapports proches de ceux utilisés pour établir les modèles. Une proportion prise dans chacune des trois plages est testée pour chaque mélange bimétallique.

Les pH des essais sont des valeurs encadrant les pH optimaux (établis pour une proportion en métal donnée) obtenus par les modèles expérimentaux élaborés au niveau laboratoire.

Parmi les deux pH optimaux déterminés, un par métal dans un mélange donné (sauf pour Ni dans Ni/Cr), seul est retenu le plus élevé car la valeur la plus faible ne permet pas dans un même temps, la précipitation maximale des deux métaux

Par ailleurs, la concentration totale en métal ayant servi à l'établissement des équations est de 0,6 g/L. Nous avons travaillé sur une gamme de concentrations de 0,35 à 0,65 g/L pour appréhender l'impact de la concentration totale en métal et pour valider les modèles sur des concentrations totales en métal différentes.

Pour Ni/Cr, la concentration totale est la même que celle utilisée pour les essais au niveau laboratoire, afin de comparer strictement les résultats. Les deux autres mélanges ont deux valeurs communes : 0,45 g/L et 0,55 g/L. La 3ème concentration (somme des deux métaux) est respectivement supérieure à 0,6 g/L pour Zn/Cr et inférieure pour Zn/Ni.

En outre, le recours à une étape de floculation introduit deux vitesses d'agitation différentes rendant impossible la transposition de la vitesse de laboratoire à l'échelle pilote.

Les vitesses considérées comme optimales sont celles déterminées au §1.2.2.1.5 soit 300 tours/min pour l'homogénéisation du mélange et 78 tours/min ou 102 tours/min respectivement lors de la floculation pour des volumes de cuves de 25 et 50 L. Les essais se font à t=0h.

Les conditions opératoires de chacun des essais sont présentées sur la *Figure III-29*, comprenant également les pH optimaux de référence obtenus à l'issue de la phase laboratoire.

III.2.3.2 Préparation des solutions

La préparation des solutions mères permettant celle des différents mélanges se fait par dissolution de sels métalliques, en fonction des concentrations en métal voulues. Le volume à prélever dépend de la concentration totale en métal et des proportions de chacune des deux espèces du mélange, selon l'essai. Comme pour les manipulations avec le titrateur automatique, la soude est à 1M.

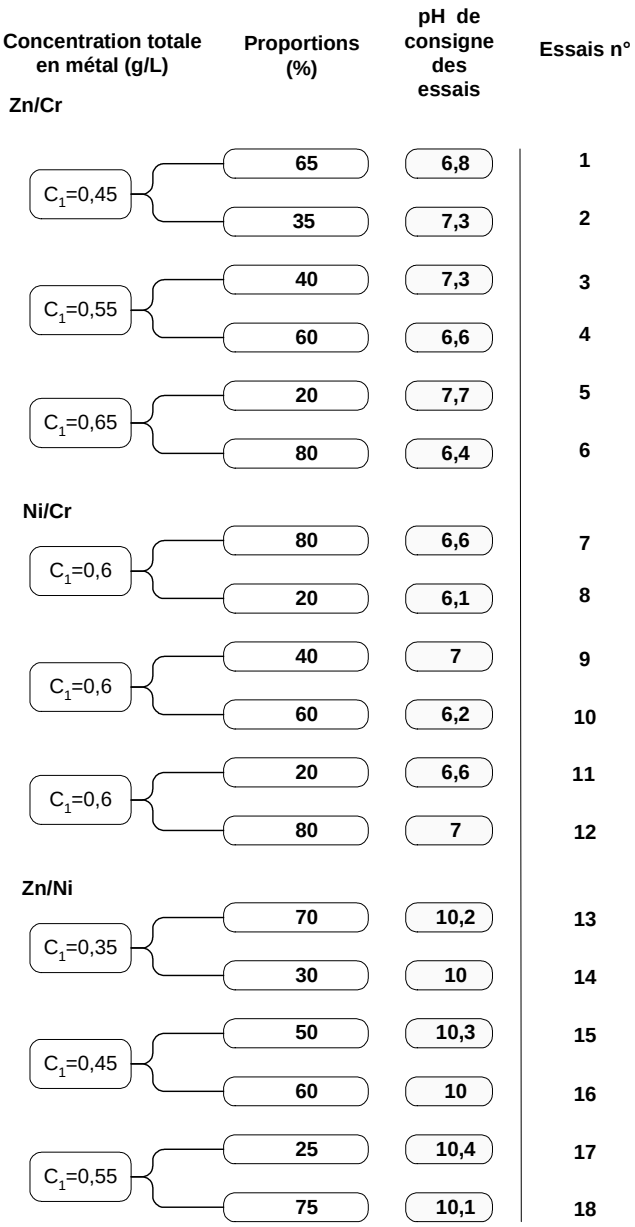


Figure III-29 : Caractérisation des essais pilote

III.2.3.3 Résultats des essais et observation

De façon analogue aux essais de laboratoire et pour évaluer le rendement de précipitation, les concentrations métalliques initiales et résiduelles sont analysées par ICP. Les échantillons de la concentration initiale sont prélevés dans la cuve de précipitation, après homogénéisation mais avant l'injection de la soude (étape 12 du protocole en annexe III-10). A l'issue de chaque essai pilote et après décantation, un échantillon de surnageant est prélevé pour connaître la concentration résiduelle (modalités à l'étape 28 du protocole en annexe III-10).

Pour les solutions de zinc/nickel, l'observation des résultats montrent des concentrations résiduelles très faibles, comme au niveau laboratoire. 83% des valeurs sont ainsi inférieures à 0,3 mg/L et 67% inférieures à 0,1mg/L. Les autres concentrations sont proches d'1 mg/L.
Les rendements très proches de 100%, sont par conséquent aussi importants qu'au niveau laboratoire. Le rendement de précipitation augmente avec des proportions se rapprochant d'un mélange avec 50% de zinc et de nickel.

Pour Ni/Cr et Zn/Cr, les rendements sont aussi très importants. A l'exception du cas de Ni dans Ni/Cr au pH final de 6,1, l'ensemble des rendements est entre 0,99 et 1 (à 10^{-2} près). Ces valeurs maximales ou quasi maximales confirment que les pH testés au niveau pilote constituent des conditions optimales.

III.2.3.4 Validation

Une comparaison est faite entre les résultats obtenus à l'issue des essais pilote et ceux calculés par les modèles établis au niveau laboratoire (annexe III-12).
Le calcul à l'aide des modèles se fait sans les facteurs vitesse et vitesse x temps. En effet, pour le pilote deux vitesses d'agitation sont utilisées et elles ne proviennent pas d'une transposition de la vitesse appliquée au niveau laboratoire.
Néanmoins, la non prise en compte de ce facteur ne devrait pas modifier de manière notable le rendement de précipitation donné par le modèle, attendu que nous avons mis en évidence un effet limité de la vitesse sur le rendement.

Les résidus obtenus sont globalement faibles et se répartissent entre 0 et 24%. La moyenne des résidus est calculée pour chaque métal dans les différents mélanges métalliques.

Le *Tableau III-18* présente les résultats obtenus pour les différents mélanges.

Tableau III-18 : Moyenne des résidus obtenus pour l'ensemble des mélanges testés

Mélange	Métal	Moyenne résidus (%)
Zn/Cr	Zn	9
	Cr	5
Ni/Cr	Ni	10
	Cr	2
Zn/Ni	Zn	1
	Ni	2

Les résultats détaillés pour le zinc et le nickel en mélange avec le chrome figurent dans le *Tableau III-19* (ceux de l'ensemble des mélanges sont en annexe III-12).

Tableau III-19 : Comparaison des rendements obtenus au niveau pilote et ceux calculés par le modèle établi en laboratoire

	pH	proportion en métal (%)	rendement de précipitation du métal		résidus**	résidus (%)
			modèle	expérience		
Zn dans Zn/Cr	6,8	65	0,96	0,99	0,03	3
	6,8	65	0,96	1,00	0,04	4
	6,8	65	0,96	1,00	0,03	3
	7,1	65	1,11	0,99	-0,11	11
	7,1	65	1,11	1,00	-0,11	11
	7,1	65	1,11	1,00	-0,11	11
	7,2	40	1,15	1,00	-0,15	15
	7,2	40	1,15	0,99	-0,16	16
	6,6	40	1,05	0,99	-0,06	6
	6,6	40	1,05	1,00	-0,05	5
	7,6	20	1,12	1,00	-0,12	12
	7,6	20	1,12	1,00	-0,13	13
	6,5	20	1,06	0,99	-0,07	7
	6,5	20	1,06	1,00	-0,06	6
				MOYENNE		9
Ni dans Ni/Cr	6,7	80	0,75	1,00	0,24	24
	6,7	80	0,75	1,00	0,24	24
	6,1	80	0,86	0,83	-0,04	4
	6,1	80	0,86	0,83	-0,03	3
	7,0	40	0,93	1,00	0,06	6
	7,0	40	0,93	1,00	0,06	6
	6,2	40	0,83	1,00	0,16	16
	6,2	40	0,83	0,98	0,15	15
	6,8	20	0,90	1,00	0,09	9
	6,8	20	0,90	1,00	0,09	9
	7,1	20	0,99	0,98	0,00	0
	7,1	20	0,99	0,98	0,00	0
				MOYENNE		10

* métal de référence = Zn pour Zn/Cr et Ni pour Ni/Cr
** résidus = rendement de précipitation expérimental - rendement de précipitation calculé par le modèle

Ces résultats nous amènent à conclure que pour le zinc et le nickel en mélange avec le chrome, les modèles établis en laboratoire se vérifient à l'échelle pilote avec une erreur moyenne de 10%. Pour le nickel, les pH optimaux calculés par le modèle du chrome permettent d'obtenir des rendements élevés en Ni^{2+}.

Pour les autres cas, l'écart moyen ne dépasse pas 5%. Pour le chrome dans Zn/Cr et le nickel dans Ni/Cr, la tendance du modèle est de sous-estimer les résultats expérimentaux. Pour Ni en mélange avec Zn, la tendance est inverse. Pour les autres cas, le nombre de résidus positifs et négatifs est plus équilibré attestant d'une bonne représentation des rendements de précipitation par le modèle.

Conclusion

Les essais pilote ont porté sur des solutions synthétiques bimétalliques de Zn^{2+}, Ni^{2+} et Cr^{3+}. Les pH testés encadrent les pH déterminés comme optimaux à l'aide des modèles établis, pour des proportions données des deux métaux constitutifs du mélange.

Ces expériences sur le pilote sont caractérisées par des étapes de floculation et de décantation, en substitution de la centrifugation utilisée en laboratoire. Des jar tests ont permis de déterminer une concentration optimale en floculant de 2 mg/L.

Les vitesses d'agitation utilisées en laboratoire ne sont pas transposables facilement au niveau pilote, car d'une part les échelles sont différentes et d'autre part deux vitesses d'agitation existent : l'une pour la précipitation et l'autre pour la floculation.

Les résultats obtenus sont conformes aux rendements calculés par les modèles avec une erreur de 1 à 10% selon les espèces métalliques et mélanges considérés. Nous pouvons ainsi considérer les modèles comme transposables au niveau pilote pour les conditions testées et pour des mélanges synthétiques.

En perspective à ces travaux, des essais à partir d'effluents industriels devront être menés. La mise en œuvre est délicate compte tenu des volumes à manipuler (échantillon représentatif, transport des solutions) et de la composition des effluents dont les formulations ne peuvent être connues précisément.

Dans ce travail, nous avons cherché à améliorer l'étape de précipitation dans sa globalité. En outre, en plus de l'optimisation des facteurs opératoires, nous avons étudié une possibilité de valoriser les boues d'hydroxydes métalliques, obtenues dans ces conditions optimales.

IV Valorisation des boues d'hydroxydes métalliques : application au piégeage du Cr^{VI}

La solution alternative au devenir actuel des BHM, étudiée dans ce travail de recherche consiste à valoriser les boues de traitement de surface. Il s'agit de leur réutilisation[36] pour le piégeage de chrome hexavalent.

Dans le cadre de ce travail préliminaire, l'objectif est double :

- mettre en évidence la présence éventuelle d'HDL au sein des boues d'hydroxydes métalliques (BHM) mixtes de nickel et de zinc et montrer les possibilités d'obtenir des structures HDL ou analogues à partir de la précipitation d'effluents industriels. Des synthèses de phases HDL voisines ont été préparées par coprécipitation afin de servir de matériaux de référence,

- déterminer s'il est possible d'utiliser des structures HDL ou des boues industrielles de propriétés physico-chimiques voisines pour piéger le chrome^{VI} sous la forme de chromates dans une optique d'épuration des effluents de traitement de surfaces.

Les HDL résultent essentiellement d'associations binaires de métaux. Néanmoins, le nombre de métaux constitutifs de la charpente hydroxylée n'est pas limité ; et nous pouvons alors synthétiser des HDL ayant des combinaisons de trois métaux chacun.

Ainsi, comme l'analyse de boues industrielles[37] montrent la présence de cations métalliques Zn^{2+}, Ni^{2+} et Cr^{3+}, plusieurs synthèses de composés HDL de types [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] sont réalisées, afin d'obtenir des compositions en cations métalliques analogues aux boues industrielles.

A l'issue de la préparation et de la caractérisation des structures, nous avons ensuite comparé leurs capacités d'adsorption vis à vis du Cr^{VI}.

IV.1 Préparation et caractérisation structurale de deux HDL mixtes «synthétiques» [Zn-Ni-Cr^{III}-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4]

IV.1.1 Synthèse des HDL

Deux types d'HDL [Zn-Ni-Cr-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4] ont été synthétisés par coprécipitation en laboratoire pour servir de référence dans l'identification des boues industrielles et pour des applications de piégeage des chromates, les effluents de SFTS contenant du zinc, du nickel, du chrome et de l'aluminium (floculant).

Les concentrations des sels métalliques de départ (Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+} et Al^{3+}) sont de 0,33 mol/L pour des rapports molaires $Ni^{2+}/Zn^{2+}/Cr^{3+}$ et $Ni^{2+}/Zn^{2+}/ Al^{3+}$ égaux à 1/1/1. La soude utilisée pour la précipitation a une concentration de 1mol/L.

[36] nouvel emploi d'un déchet pour un usage différent de celui de son premier emploi (Source : Norme NF X 30-011).
[37] fournies par SFTS

Le protocole d'élaboration est commun pour les deux structures lamellaires. La méthode utilisée est la coprécipitation à pH constant (comme en milieu industriel) qui permet d'obtenir des précipités de plus grande homogénéité chimique. La précipitation se fait sous agitation (500 tours/min), dans un réacteur cylindrique de 500 mL. Un système de pompes péristaltiques permet l'injection à vitesse contrôlée du mélange de sels métalliques et de la soude. L'addition de soude est régulée pour le maintien d'un pH constant dans le réacteur par un asservissement à une électrode de pH via l'interfaçage au programme labworldsoft. Au départ de la manipulation le réacteur contient 50 mL d'eau ultra pure nécessaire pour que l'électrode de pH et les deux extrémités des tuyaux d'arrivée de la soude et des sels métalliques soient immergées. De l'ordre de 100 mL de sels métalliques vont être ajoutés. L'addition lente des réactifs est favorable à une bonne organisation de la phase préparée. Cette précipitation à pH constant se fait sous azote pour éviter la formation d'une phase contenant des ions carbonate intercalés.

Le choix des pH de coprécipitation dépend des systèmes chimiques, les coprécipitations des phases à base de Cr^{III} étant optimales à des pH légèrement acides alors que la coprécipitation des systèmes Zn-Ni-Al est obtenue préférablement autour de 8,5 [De Roy A. et al., 1992].

L'ensemble du dispositif expérimental est présenté sur la *Figure IV-1* et les conditions opératoires des deux synthèses dans le *Tableau IV-1*.

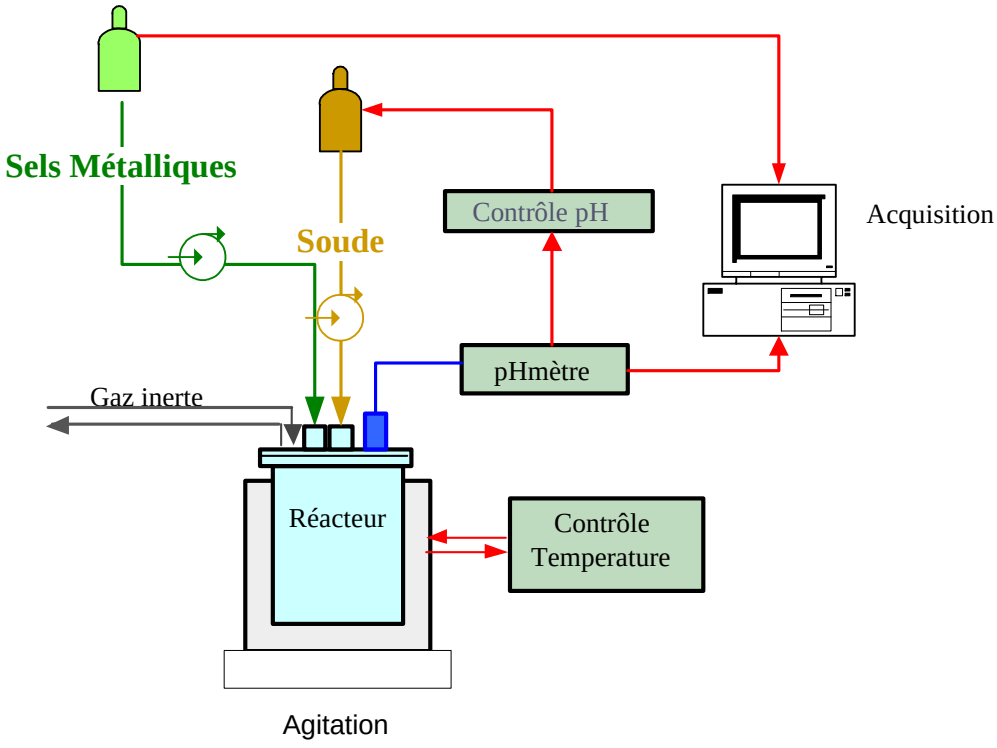


Figure IV-1 : Dispositif expérimental de synthèse des deux HDL [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] par coprécipitation

Tableau IV-1 : Conditions opératoires des deux synthèses

Volume, régulation, pH	**[Zn-Ni-Cr]**	**[Zn-Ni-Al]**
Injection des sels métalliques	2 rpm et 0,25 mL/min	2 rpm et 0,25 mL/min
Injection de la soude	2 rpm et 0,53 mL/min	2 rpm et 0,17 mL/min
Total du flux	0,78 mL/min	0,42 mL/min
Régulation	reg slope 27,45	Reg slope 23,53
Durée de manipulation	3h12 min	10h26 min
pH	6,36	8,53
Température	23,7 °C	26 °C
Volume de solution métallique dosée	48 mL	156 Ml
Observations et remarques	La solution obtenue est de couleur mauve	La solution obtenue est verte pâle

Pour la formation de [Zn-Ni-Al], il y a précipitation sous forme d'hydroxyde Zn/Ni avant l'incorporation d'Al pour donner l'HDL mixte.

La solution obtenue suite à la précipitation est laissée sous agitation pendant 24h pour mûrissement.

NB : dans le cas de la synthèse de [Zn-Ni-Cr], il est intéressant de remarquer un changement de couleur de cette solution après les 24 heures, avec une couleur plus « violette » que la veille.

La solution est ensuite centrifugée à quatre reprises dans des conditions identiques, à savoir 4500 tours/min pendant 15 min. Après la première centrifugation, le surnageant est retiré du tube à centrifuger. L'ajout d'eau ultra pure permet de laver le précipité.
Il est remis en suspension par mélange avec l'eau ajoutée et subit la deuxième centrifugation. Le protocole est le même pour les centrifugations suivantes.

Les opérations de lavage de la phase solide se justifient par le fait d'un piégeage des ions de la solution entre les cristaux de précipité. Des expériences réalisées au LMI de Clermont, pour la formation d'un solide [Zn-Cr] montrent que trois lavages sont nécessaires pour doser tous les ions.
En effet des mesures de conductivité dans les eaux de lavage montrent qu'après trois lavages (soit quatre centrifugations) la conductivité des eaux de lavage reste stable à 800 kΩ, l'équilibre de solubilité étant atteint.

Afin de vérifier ce qui précède, pour l'essai relatif à la coprécipitation d'effluents industriels les surnageants issus de la centrifugation sont successivement récupérés pour évaluer la concentration résiduelle en chrome^{III}. L'utilité des lavages a ainsi été vérifiée pour le solide obtenu lors de la coprécipitation d'effluents industriels. Le *Tableau IV-2* présente les résultats.

Tableau IV-2 : Intérêt des lavages successifs des précipités élaborés

Lavages	Phases	Métal	Sans	1	2	3
Concentration résiduelle mg/L (mesurée par ICP)	Boue issue d'effluents	Zn	6,66	1,59	0,84	0,77
		Ni	18,93	1,49	0,49	0,34
		Cr	16,85	1,07	0,22	0,12

Pour les deux phases, la concentration résiduelle en métal dans le surnageant diminue depuis la centrifugation sans lavage du précipité et le dernier lavage. Les valeurs obtenues à partir du premier lavage correspondent à la concentration en ions piégés dans les interstices du précipité. Il est à noter que cette concentration, à l'issue de trois cycles de lavages considérés comme suffisants, n'est pas nulle pour autant.

La phase HDL récupérée est de couleur mauve pour le composé [Zn-Ni-Cr] et verte pâle pour [Zn-Ni-Al]. Elles sont mises à l'étuve (40°C) pendant 20 heures puis continuent de sécher à l'air ambiant pendant une heure. Les solides sont ensuite broyés pour obtenir une poudre homogène. La masse sèche d'HDL produite est d'environ 6 g pour [Zn-Ni-Cr] et de l'ordre de 8 g pour [Zn-Ni-Al]. .

Un échantillon de chacune des deux structures HDL est analysé sur le plan structural respectivement par diffraction X et par spectroscopie infrarouge.

IV.1.2 Analyse structurale des phases [Zn-Ni-Cr-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4] par diffraction X et infrarouge

Les méthodes de caractérisation par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR vont permettre d'obtenir des renseignements d'ordre structural sur le feuillet, sur l'espace interlamellaire voire sur leurs interactions. Les deux composés [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] subissent des analyses en diffraction X sur poudre pour identifier les éléments formés et vérifier la présence d'une phase HDL cristalline.

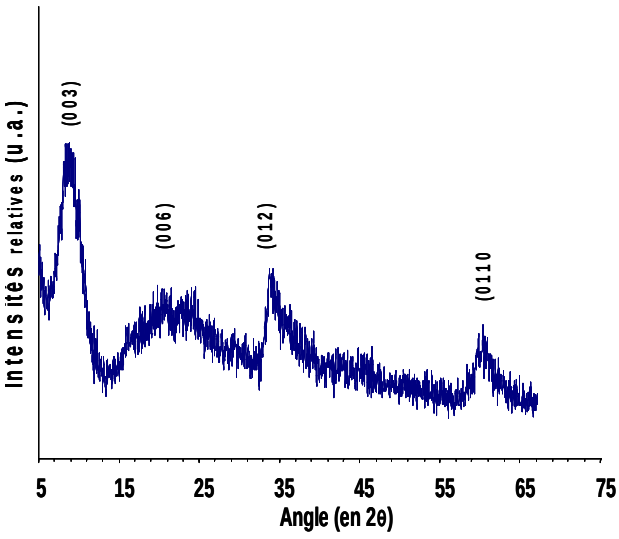


Figure IV-2 : Diffractogramme X de [Zn-Ni-Cr-SO_4]

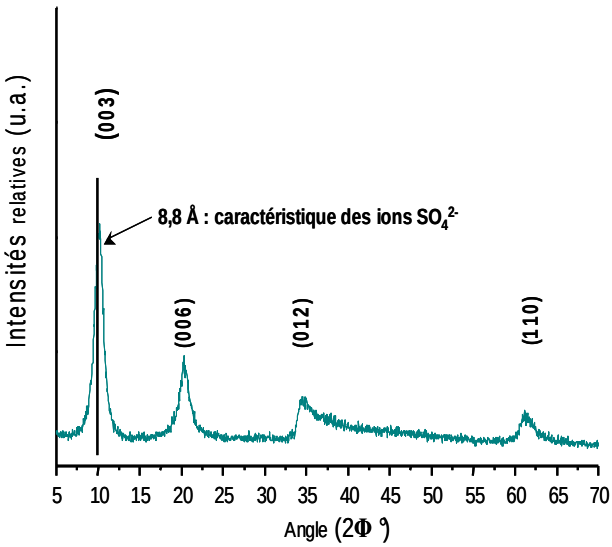


Figure IV-3 : Diffractogramme X de [Zn-Ni-Al-SO_4]

Le diffractogramme de rayons X confirme la formation de phases HDL dans lesquelles le zinc, le nickel et le chrome sont précipités dans les feuillets hydroxydes. Les paramètres de maille déterminés de manière approchée respectivement par les distances interréticulaires des raies (003) et (110), sont en accord avec la présence de Zn, Ni, Cr et Zn, Ni, Al respectivement dans le feuillet.

La position exacte des vibrations du réseau montre des différences relatives à la nature des cations métalliques présents dans les feuillets hydroxylés des deux structures HDL analysées.

Les *Figures IV-14* et *IV-15* présentent les spectres infrarouge obtenus pour [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al].

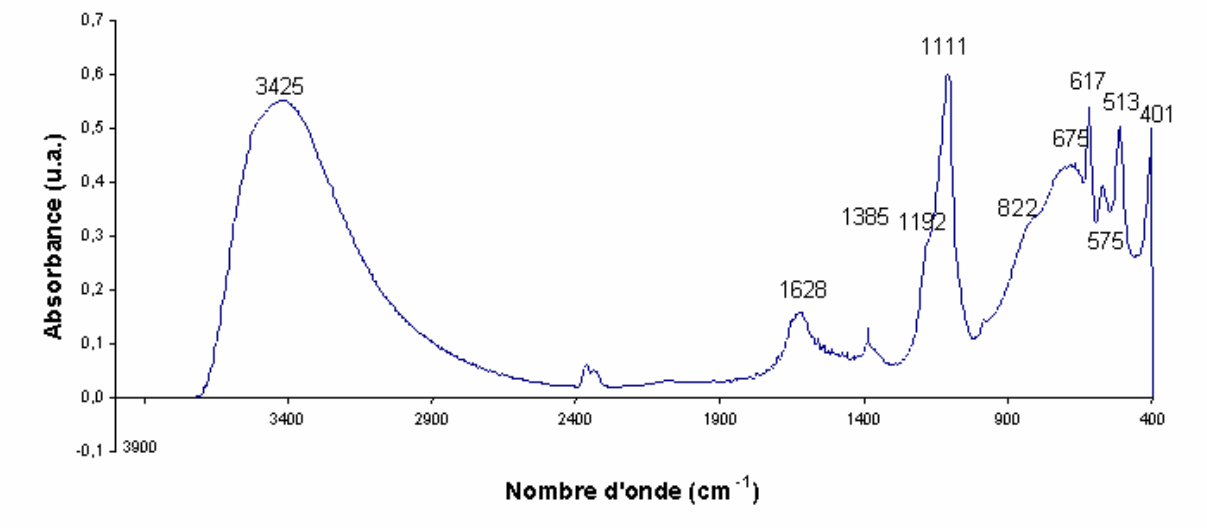


Figure IV-4 : Spectre infrarouge de [Zn-Ni-Cr]

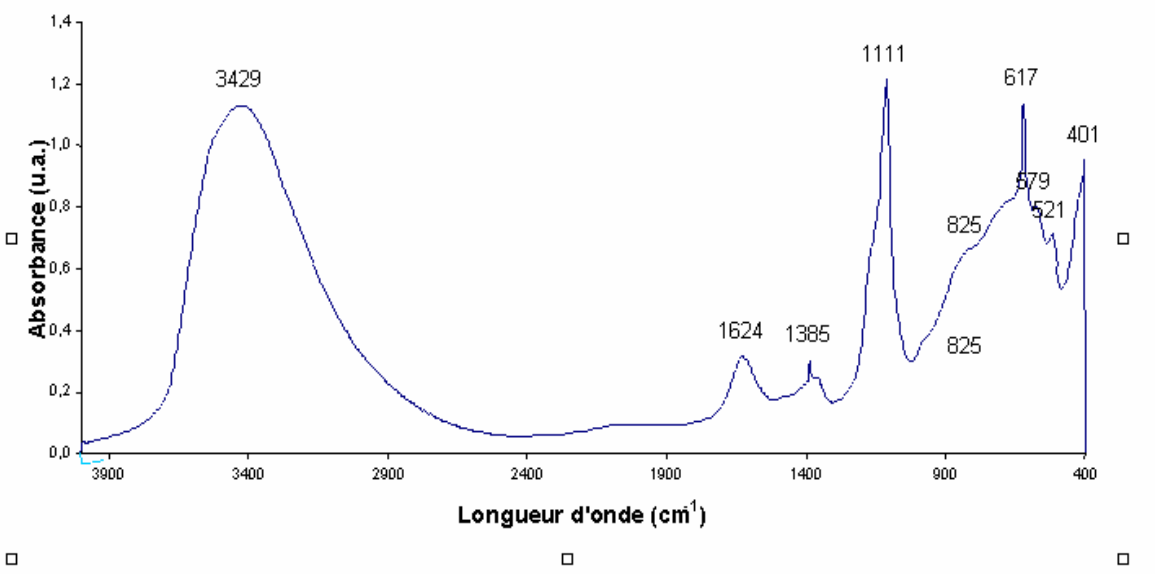


Figure IV-5 : Spectre infrarouge de [Zn-Ni-Al]

L'aspect général du spectre IR de [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] (*Figures IV-4 et IV-5*) est commune à toutes les phases de type hydrotalcite. La phase comportant du chrome montre néanmoins des pics de faibles amplitudes supplémentaires par rapport au HDL contenant de l'aluminium. Ainsi, les trois domaines caractéristiques des structures HDL peuvent être identifiés :

- d**e 4000 à 2500 cm^{-1}**, les bandes visibles larges et intenses situées vers 3400-3600 cm^{-1} sont celles des vibrations d'élongation des groupements hydroxyles des feuillets (ν_{OH}) et des molécules d'eau physiosorbées et intercalées. La position de cette bande ainsi que son intensité dépendent du taux d'hydratation, de la densité de charge des feuillets de l'argile et de la nature des cations métalliques ;

- **de 2500 à 1000 cm^{-1}**, il s'agit des bandes des espèces moléculaires intercalées dans les feuillets ainsi que des bandes caractéristiques de l'anion présent dans le domaine interfeuillet, comme nous le verrons lors de l'adsorption des chromates.

La bande intense à 1104 cm^{-1} avec un épaulement à 1182 cm^{-1} correspond à la bande de vibration d'élongation n des ions SO_4^{2-} en symétrie tétraédrique. La bande à 1397 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation $\nu_3(CO_3^{2-})$ des anions carbonates intercalés. La présence de ces anions dans les phases hydroxydes et plus spécifiquement HDL (pas pour notre phase [Zn-Ni-Cr]) car les précautions prises au cours de la manipulation ont permis d'éviter la contamination) est due à la forte affinité de ces composés basiques, pour le CO_2 atmosphérique. Cette contamination provient d'une neutralisation acido-basique qui peut intervenir au cours de la synthèse ou des étapes de lavage ou de séchage. L'adsorption des anions carbonates en surfaces de cristallites conduit à un déplacement de cette bande à 1397 cm^{-1} vers les énergies supérieures autour de 1490 cm^{-1}. La bande à 1640 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation (δH_20) des molécules d'eau intercalées et adsorbées.

- Alors que les deux domaines précédents se rapportent aux bandes de vibration des espèces moléculaires, celui des basses fréquences **entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}** regroupent les bandes de vibration du réseau, mettant en jeu les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène $\delta_{O\text{-}M\text{-}O}$ et des liaisons M-O-H $\delta_{M\text{-}O\text{-}H}$.

La bande $\delta_{M\text{-}O\text{-}H}$ est généralement très large et centrée vers 800 cm^{-1}. Les autres bandes apparaissent comme des raies fines pointées respectivement à 579 cm^{-1}, 575 cm^{-1}, 521 cm^{-1}, 513 cm^{-1} et 401 cm^{-1} selon la phase HDL considérée. La bande à 617 cm^{-1} correspond à la vibration ν_x des ions SO_4^{2-}.

Ainsi pour ν<1000 cm^{-1}, il convient de distinguer les vibrations de valence $\nu_{M\text{-}O}$ entre le métal et les atomes d'oxygène. Ces bandes sont une signature du feuillet HDL.

IV.1.3 Caractérisation structurale des boues industrielles solides

Nous avons étudié des possibilités de valorisation des boues industrielles, par analogie avec les propriétés des composés HDL. Des analyses de diffraction des rayons X et de spectroscopie infrarouge (IR) sont réalisées sur un échantillon de boue de la société SFTS, afin d'y déceler la présence éventuelle d'HDL.

IV.1.3.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X

Le principe et le dispositif utilisé pour l'analyse structurale de la boue par rayons X sont les mêmes que pour les phases HDL. L'analyse par diffraction X est réalisée sur un échantillon de boue industrielle issu de l'entreprise de traitement de surfaces SFTS. La boue prélevée aléatoirement en sortie de filtre-presse est séchée et broyée en une poudre homogène avant d'être analysée par diffraction de rayons X. Le diffractogramme obtenu est présenté sur la *Figure IV-6*.

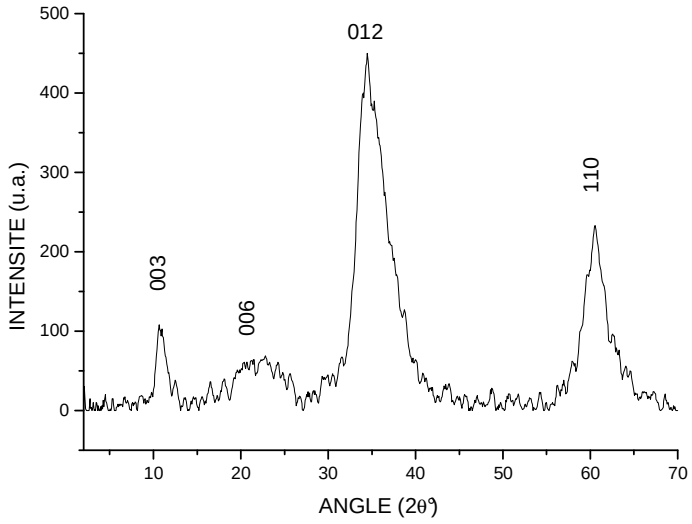


Figure IV-6 : Diffractogramme X d'un échantillon de boue industrielle

Le diffractogramme de la *Figure IV-6* nous permet d'obtenir des paramètres pour caractériser la structure de la boue. Les résultats sont dans le *Tableau IV-3*.

Tableau IV-3 : Eléments de caractérisation de la boue industrielle

Raie	(1)	(2)	(3)	(4)
2θ°	10,76	21,30	34,53	60,66
d_{hkl} (Å)*	8,216	4,168	2,595	1,525
LRMH (°)**	1,3	6,9	3,6	2,7

*d'après la loi de Bragg avec λ = 1,5415Å ; les distances d_{hkl} entre les plans d'empilement (h, k, l : indices correspondant à la direction considérée dans le cristal), permettent de décrire les périodicités de l'arrangement atomique des cristaux .

** LRMH : Largeur de raie à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur (LRMH) permet d'évaluer la longueur du domaine de cohérence cristallographique qui correspond à la taille des domaines ordonnés. Pour les raies (110), elle évalue l'épaisseur des cristallites ordonnées selon l'axe c, pour les distances entre les plans d'empilement (hkl), elle évalue la taille

moyenne du domaine ordonné suivant les plans des feuillets. Plus la largeur à mi-hauteur est petite, moins les phases sont cristallisées et en général plus les particules sont petites. Les faibles LRMH du *Tableau IV-3* indiquent que la boue industrielle est mal cristallisée.

Le diffractogramme de la *Figure IV-6* est caractéristique d'une phase solide mal cristallisée présentant un nombre de raie de diffraction très limité (4 raies), des largeurs de raies élevées et des intensités diffractées faibles. Les raies les plus intenses (3ème et 4ème) sont pointées respectivement à 34,53° et 60,66° en 2θ, positions caractéristiques de deux raies de diffraction typiques des structures HDL, les raies 012 et 110. La raie (110) située aux alentours de 60,66° en 2θ donne la valeur du paramètre de maille a, directement en lien avec la distance interatomique métal-métal intra-feuillet, (a) est alors égal à $2d_{110}$. Sa valeur dépend de la composition en cations métalliques M^{II} et M^{III} et plus particulièrement de leurs rayons ioniques respectifs et de leur rapport molaire. Toutefois, pour le spectre de la boue, le pic est large et il n'est donc pas possible de quantifier les métaux dans les feuillets cependant il s'agit bien de la raie (110) caractéristique d'une signature HDL. Selon le *Tableau IV-3*, le paramètre de maille (a) vaut 3,06 Å.

Les deux 1ères raies d'intensités plus faibles, sont dans un rapport de distance rationnel d1/d2 égal à 1,97 et à des distances interéticulaires voisines respectivement de la distance interlamellaire et de sa moitié pour les phases HDL. Ainsi, la position des deux premiers pics correspondant à l'écartement des feuillets, permettent un calcul approché du paramètre de maille (c), selon la relation :
$c = [(d_{003} + (2*d_{006}))/2] *3$. Selon le Tableau IV-3, il en résulte c=24,83 Å.

La distance interlamellaire calculée à partir de cette valeur d=24,83/3 = 8,27 Å, correspondrait à l'intercalation d'anions de petite taille tels que les chlorures, fluorures, hydroxydes, carbonate ou sulfate. Une distance de 8,27 Å est très favorable à l'obtention d'une phase HDL à base d'anions sulfates. Les intensités de ces deux raies sont anormalement faibles comparativement aux diffractogrammes des phases HDL. On s'attend donc à un fort désordre structural dans les domaines interlamellaires.

Compte tenu de la largeur et de la relative dissymétrie des pics, le spectre obtenu pour la BHM est plutôt caractéristique d'un matériau mal cristallisé. Mais les résultats laissent supposer la présence de phases propres aux HDL.

La phase préparée par coprécipitation présente une position angulaire de la première raie (003) qui permet de connaître l'ordre de grandeur de la distance interfeuillet, soit $c/3=d_{003}$.

Afin de confirmer l'analogie avec les phases de type HDL, nous avons procédé à des traitements thermiques de la boue industrielle à 550°C et 1200°C. Les résultats de diffractions des rayons X sont présentés sur la *Figure IV-7*.

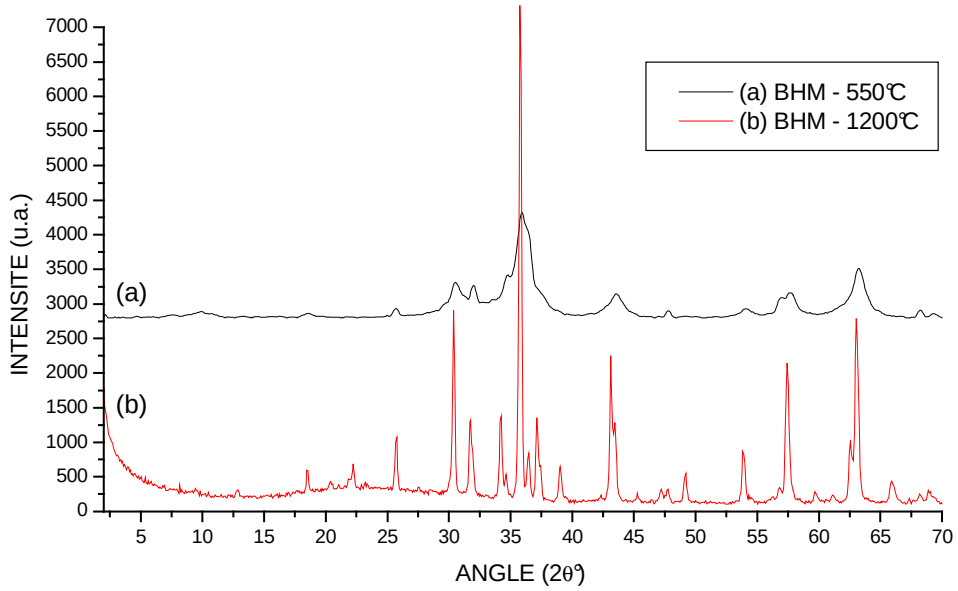


Figure IV-7 : Diffractogramme X d'un échantillon de boue industrielle BHM après un traitement thermique à 550 °C et 1200°C respectivement

A 550°C, de nouvelles phases cristallines apparaissent qui correspondent à un mélange d'oxydes simples et mixtes. Les phases sont en cours de cristallisation et les raies de diffraction sont encore relativement larges. A 1200°C, la transformation thermique conduit à un mélange de phases oxydes bien cristallisées déjà présentes à 550°C. L'identification de ces phases montre bien la présence de NiO, ZnO, Le même processus de décomposition a déjà été mis en évidence pour les phases HDL de types [ZnCr] et [NiCr].

IV.1.3.2 Analyse structurale par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge apparaît comme l'une des méthodes d'analyse les plus efficaces pour identifier des composés organiques ou inorganiques et déterminer leur pureté. En effet, d'une part, à l'exception de O_2, N_2 et Cl_2, toutes les espèces moléculaires absorbent dans l'IR, et d'autre part chaque espèce, sauf en cas de chiralité, a une signature spectrale d'adsorption IR unique. Mais la spectroscopie IR est moins pertinente que la spectroscopie UV ou visible pour une analyse quantitative, notamment car les mesures d'absorbance IR sont moins précises.

Le rayonnement IR a une énergie trop faible pour exciter des transitions électroniques mais provoquent des transitions vibrationnelles. Le spectre d'adsorption IR est alors formé de pics qui traduisent ces transitions [Skoog, 1997].

L'analyse des spectres permet alors de connaître les groupements fonctionnels et les liaisons caractéristiques de l'espèce moléculaire en question.

Comme à chaque espèce moléculaire correspond un spectre IR unique, nous allons comparer le spectre obtenu pour un échantillon de boue industrielle avec celui d'une phase pure HDL [Zn-Ni-Cr], spectres respectivement présentés sur la *Figure IV-8*.

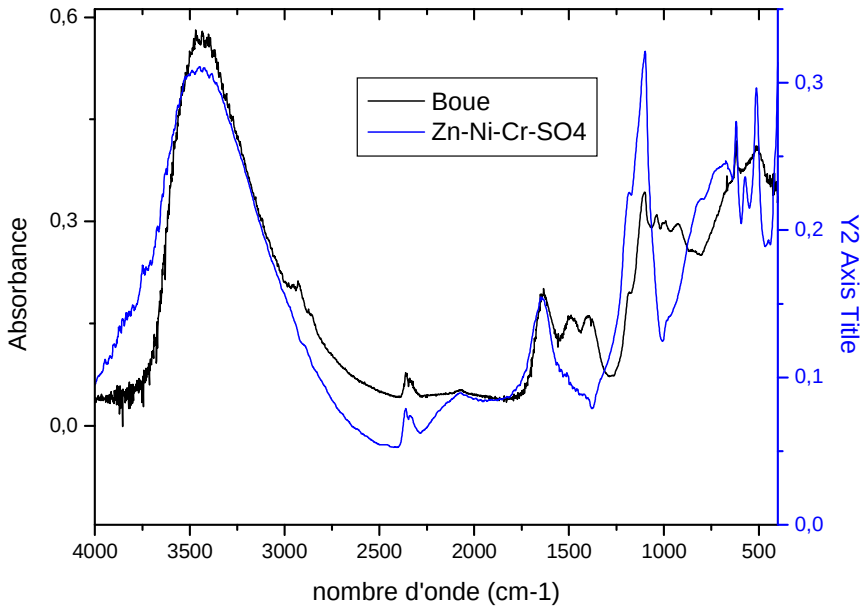


Figure IV-8 : Spectres infrarouge de la boue industrielle et du HDL [Zn-Ni-Cr]

La boue industrielle montre une bande visible large et intense située vers 3400-3600 cm^{-1}. Nous retrouvons également comme pour [Zn-Ni-Cr], les bandes entre 2500 à 1000 cm^{-1}, il s'agit des bandes des espèces moléculaires intercalées dans les feuillets ainsi que des bandes caractéristiques de l'anion présent dans le domaine interfeuillet, comme nous le verrons lors de l'adsorption des chromates. La bande intense à 1104 cm^{-1} est unique pour le composé HDL [Zn-Ni-Cr], elle est juxtaposée à 2 autres bandes vers 1300-1500 cm^{-1} pour le composé BHM.

Pour les basses fréquences entre 400 cm^{-1} et 1000 cm^{-1}, des autres bandes apparaissent comme des raies fines pointées respectivement à 618, 497 et 403 cm^{-1} pour la boue (plutôt 575 cm^{-1}, 513 cm^{-1} et 401 cm^{-1}). La bande à 617 cm^{-1} correspond à la vibration ν_x des ions SO_4^{2-} sur la phase HDL.

Ainsi pour $\nu<1000$ cm^{-1}, il convient de distinguer les vibrations de valence ν_{M-O} entre le métal et les atomes d'oxygène pour [Zn-Ni-Cr]. Ces bandes sont une signature du feuillet HDL

Par ailleurs, l'observation est faite que les bandes du réseau, étroites pour la phase de référence [Zn-Ni-Cr], sont relativement larges pour la boue industrielle, montrant un domaine intralamellaire désorganisé.

L'attribution des fréquences de vibrations observées pour la boue et la phase HDL [Zn-Ni-Cr] est faite dans le *Tableau IV-4.*

Tableau IV-4 : Analogies des fréquences de vibrations pour la boue industrielle et [Zn-Ni-Cr]

	Vibrations moléculaires				Vibrations du réseau	
Composés	ν_{OH} (cm^{-1})	νH_2O (cm^{-1})	νCO_3^{2-} (cm^{-1})	νSO_4^{2-} (cm^{-1})	ν_{M-O} (cm^{-1})	δ_{O-M-O} (cm^{-1})
[Zn-Ni-Cr]	3452	1640	absente	1104	621	410
BHM	3431	1640	1397	1104	623	420

Les principaux pics caractéristiques d'une signature HDL se retrouvent dans le spectre de la boue industrielle, polluée certainement lors de son séchage par le dioxyde de carbone de l'air. Les pics sont relativement plus larges et moins bien individualisés que dans le cas de la phase HDL pure surtout dès 1500 cm^{-1} ; ces résultats témoignent de la faible cristallinité de la boue. Elle comporte par ailleurs des composés « non identifiés », correspondant certainement à des additifs des bains de traitement.

IV.1.4 Conclusion

Les phases HDL [Zn-Ni-Cr-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4] élaborées ont servi de référence pour interpréter les résultats obtenus pour la boue industrielle. Les diagrammes en diffraction X comme en spectroscopie IR montrent la présence de phases HDL plus ou moins identifiées au sein de l'échantillon de boue industrielle de traitement de surfaces analysé. Ces phases sont plutôt amorphes et non pures. Néanmoins, sous réserve d'une optimisation des conditions de formation des boues, au niveau de l'étape de précipitation, des potentialités existent de valoriser ces boues comme des structures de type HDL.

L'ensemble des échantillons (les phases HDL [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] ainsi que la boue industrielle) montrent de fortes ressemblances, ce qui prouve que les conditions de précipitation sont très voisines.

IV.2 Piégeage du Cr^{VI} par les structures HDL modèles élaborées

Les travaux fondamentaux sur les HDL pour des applications dans le domaine de l'environnement sont en fortes croissances actuellement [Depège C., 1995], [Forano C. et al, 2006]. Ils sont étudiés notamment pour l'élimination de polluants organiques ou inorganiques, comme les pesticides [Inacio J. et al., 2001], [Villa M.V et al.., 1999] ou le Cr^{VI} dans les eaux par adsorption. L'utilisation des HDL supposent que leurs propriétés d'adsorption soient caractérisées et contrôlées.

Pour les ions chromates, les travaux sont nombreux. Ils portent sur des phases HDL calcinées ou non de type [Mg-Al] et concernent l'identification et l'optimisation des paramètres influençant le piégeage du Cr^{VI}. Ces études montrent ainsi l'importance des conditions de synthèse des HDL sur leur capacité

d'adsorption [Das N.N. et al, 2004a], [Das N.N. et al., 2004b], [Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D, 2003], [Rhee S.W. et al., 1997], [Terry P.A., 2004]. En optimisant ces conditions, une capacité d'adsorption de l'ordre de 120mg de Cr^{VI} par g d'une phase [Mg-Al] calcinée a pu être obtenue par Lazaridis et Asouhidou. Les autres HDL étudiés pour le piégeage des chromates comportent également de l'aluminium, comme [Li-Al], [Zn-Al] [Das N.N. et al, 2004a], [Das N.N. et al, 2004b], [Houri B. et al., 1999], [Wang S.L et al., 2006].
Ces nombreuses recherches ne concernent que des phases HDL avec deux cations. Or, nos travaux portent sur l'adsorption du chrome^{VI} sous forme de chromates par des HDL, constitués de trois métaux, [Zn-Ni-Cr-SO_4] et [Zn-Ni-Al-SO_4] préalablement élaborés ainsi que par la boue industrielle. Avant de présenter les essais réalisés, il est nécessaire de donner une définition de l'adsorption et d'aborder les mécanismes mis en jeu [Inacio J., 2005].

IV.2.1 Principe et caractérisation du phénomène d'adsorption

IV.2.1.1 Définition de l'adsorption et paramètres d'influence

Le terme de sorption est fréquemment utilisé pour désigner le processus général de rétention d'un composé (adsorbat) par un solide (adsorbant), sans distinction entre l'adsorption, absorption et la précipitation. Contrairement à l'adsorption, l'absorption implique un changement de composition chimique de l'adsorbant [Inacio J., 2005].

L'adsorption d'un composé organique sur un solide correspond à un phénomène d'accumulation du soluté à l'interface solide/liquide. L'adsorption se caractérise ainsi par une compétition entre les molécules de soluté mais également entre ces molécules et celles du solvant. Des interactions physiques et/ou chimiques adsorbant/adsorbat entrent en jeu sans modification de composition chimique de l'adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption se caractérise par la diminution de la concentration du soluté en solution. En pratique, la différenciation n'est néanmoins pas toujours évidente entre absorption et adsorption notamment. L'adsorption peut être influencée par différents paramètres présentés sur la *Figure IV-9*.

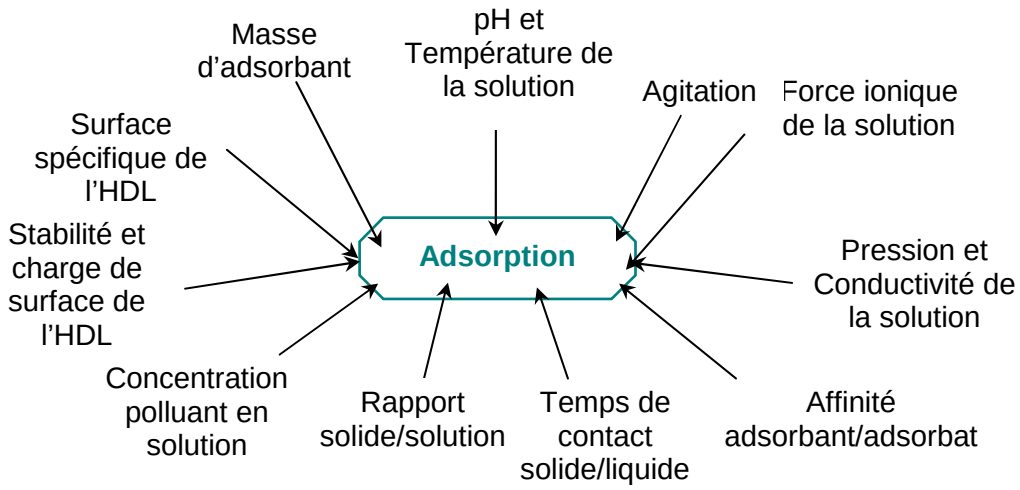


Figure IV-9 : Facteurs influençant l'adsorption [Tardif V., 2006]

IV.2.1.2 Nature des interactions et mécanismes d'adsorption

Différentes interactions peuvent être responsables d'un phénomène d'adsorption. Ces forces d'attraction sont influencées par des facteurs variés et plusieurs mécanismes peuvent se produire simultanément. Dans l'espace interlamellaire et à la surface des HDL, les molécules doivent s'insérer dans un réseau multiple de liaisons électrostatiques, de Van der Waals et hydrogène.

Les liaisons de Van der Waals sont des interactions dipôle – dipôle diminuant rapidement avec la distance et augmentant avec l'aire de contact. Les liaisons hydrogène sont un cas particulier d'interactions dipôle – dipôle. Les phénomènes d'adsorption peuvent aussi être expliqués par des mécanismes de transfert de charge adsorbat/adsorbant (échange d'électrons).
Les interactions électrostatiques sont basées sur le principe d'attraction des anions organiques par les argiles anioniques (feuillets positifs). Enfin l'adsorption peut encore se faire par un changement d'un ou plusieurs ligand de l'adsorbant par la molécule organique.

IV.2.1.3 Les différents isothermes d'adsorption

La force de rétention d'un polluant sur la surface minérale de la structure HDL est liée aux interactions adsorbant/adsorbat. La nature des forces mises en jeu va alors permettre de séparer l'adsorption physique et chimique.

Dans le cas où les interactions adsorbant/adsorbat mises en jeu sont de type Van der Waals et/ou liaisons hydrogène, il y a adsorption physique ou physisorption. Ce phénomène est possible sous réserve que les interactions adsorbat/adsorbat soient inférieures à celles adsorbat/adsorbant.

La rupture de liaisons chimiques et la formation de nouvelles liaisons covalentes, basées sur des interactions entre électrons correspond à un phénomène de chimiosorption.

Les différents types d'interaction existant entre les espèces en solution et la surface du solide, peuvent être mises en évidence par la mesure des isothermes d'adsorption. Ils lient Cs la densité d'adsorption, à la concentration Ce en solution à l'équilibre.

La quantité de polluant retenue sur la structure HDL (Cs) est obtenue par différence entre la concentration initiale (Ci) et la concentration finale à l'équilibre (Ce) de chromates en solution par gramme d'adsorbant (HDL).

La relation est : $Cs = (Ci-Ce) * V/m$ (avec V le volume de la solution et m la masse d'adsorbant)

Les isothermes d'adsorption expérimentaux sont alors réalisés en traçant Cs en fonction de Ce.
Pour des solutions diluées, plusieurs isothermes d'adsorption peuvent être identifiés selon la classification de Giles [Giles C.H. et al., 1960]. La *Figure I-10* présente les 4 classes existantes pour un soluté organique. La forme de

l'isotherme témoigne du mécanisme d'adsorption et dépend de la nature de la molécule organique et de la surface de l'adsorbant.

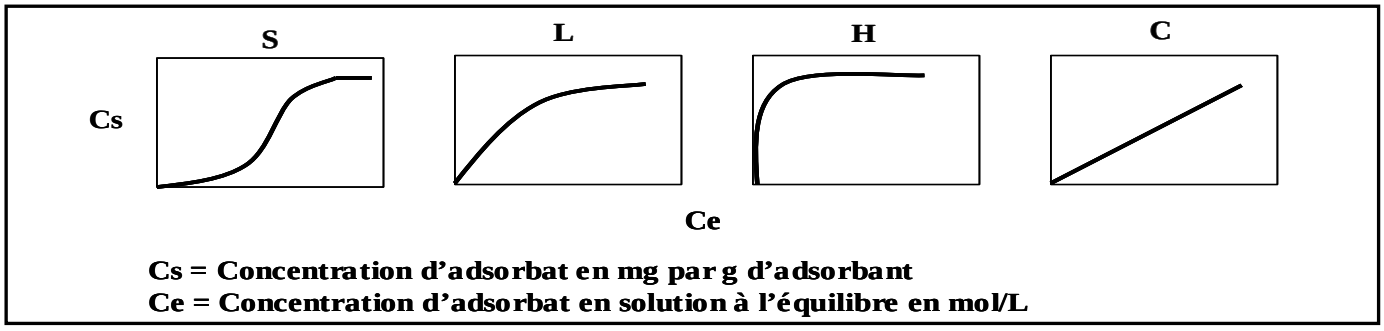


Figure IV-10 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles [Giles C.H. et al., 1960]

- Isotherme de type S (nf<1)

L'adsorption augmente lentement avec une croissance lente de Ce puis pour des valeurs plus élevées de Ce, elle augmente brusquement et de façon importante. L'allure de la courbe correspond à une orientation verticale de la molécule de soluté par rapport à la surface de l'adsorbant, lors d'interactions modérées. Le type S témoigne de plus, d'une compétition entre le soluté et le solvant ou d'autres molécules en présence à la surface des sites d'adsorption.

- Isotherme de type L (nf>1)

L'allure de la courbe montre que le nombre de sites vacants diminue avec l'augmentation de Ce. Le soluté peut s'adsorber verticalement ou horizontalement à la surface de l'adsorbant, traduisant une compétition faible entre l'adsorbat et le solvant pour les sites de l'adsorbant soit une forte affinité adsorbat/adsorbant. Le type L est spécifique d'un processus de chimiosorption dont l'isotherme peut être modélisé par Langmuir.

- Isotherme de type H (nf>>1)

Cette allure de courbe peu fréquente est obtenue pour des molécules à haut poids moléculaire. C'est le cas extrême d'un isotherme de type L et témoigne d'une affinité très forte adsorbat/adsorbant.

- Isotherme de type C (nf=1)

La quantité de soluté adsorbé (C_s) et sa concentration à l'équilibre (C_e) évoluent linéairement jusqu'à une certaine concentration, au-delà de laquelle un plateau est atteint. Cette allure caractérise une dissolution du soluté dans une solution. Il s'agit d'un processus de physiosorption avec des interactions coopératives entre l'adsorbat et l'adsorbant.

IV.2.1.4 Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich

Les isothermes de type L peuvent alors être modélisés par des courbes de type Langmuir ou Freundlich pour déterminer le type d'interactions et la capacité d'adsorption.

Globalement, deux types de modélisation des isothermes d'adsorption existent : Freundlich ou Langmuir.

a - Equation de Langmuir

Les hypothèses de base du modèle de Langmuir sont les suivantes :

- pas d'interaction entre les molécules adsorbées
- une seule couche moléculaire
- un seul type de site en surface

La relation de Langmuir peut alors s'écrire selon l'*Equation IV-1* :

$$Ce/Cs = Ce/Cm + 1/(Cm*L)$$

avec Cm la capacité d'adsorption
et L l'énergie d'adsorption.

Equation IV-1 : Equation de Langmuir

Cm représente la quantité d'adsorbat pour former une monocouche à la surface de l'adsorbant et L, l'affinité entre adsorbat/adsorbant. Ce modèle traduit des interactions adsorbat/adsorbant élevées. Compte tenu de l'hétérogénéité des sites d'adsorption, il est peu fréquent qu'un seule modèle traduise les phénomènes sur un large domaine de concentration en solution. Une autre modélisation de type Freundlich est alors envisageable.

b - Equation de Freundlich

Contrairement aux hypothèses pour un modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich suppose qu'il existe des interactions entre les molécules adsorbées et une hétérogénéité de surface (L'énergie d'adsorption dépend du recouvrement de la surface.).

La relation de Freundlich s'écrit selon l'*Équation IV-2* :

$$C_s = K_f * C_e^{1/nf}$$

soit sous forme logarithmique :

$$Log\ C_s = Log\ K_f + 1/n_f\ Log\ C_e$$

Équation IV-2 : Equation de Freundlich

C_s est la quantité de soluté adsorbée à la concentration d'équilibre C_e. K_f exprime la quantité d'adsorbat retenue et reflète ainsi la capacité d'adsorption du solide pour le soluté. n_f donne l'affinité adsorbat/adsorbant soit la capacité d'adsorption.

Pour conclure, l'adsorption aura un intérêt pour le piégeage de polluants si le phénomène est irréversible. S'il s'avère réversible, l'intérêt sera plutôt dans la concentration et la récupération des composés adsorbés. Après avoir défini et caractérisé le phénomène d'adsorption, nous allons voir son intérêt pour le piégeage du chrome^{VI}, sous forme de chromates, par les structures HDL synthétisées et la boue industrielle.

IV.2.2 Mise en œuvre des essais d'adsorption de chromates

Une étude de la cinétique d'adsorption des chromates est menée préalablement aux expériences de piégeage par les HDL préparés et par la boue industrielle solide.

La concentration résiduelle en chromates après adsorption est évaluée par spectroscopie UV (sauf pour une série analysée en ICP). La connaissance de la concentration résiduelle en chromates va permettre de réaliser puis de modéliser des isothermes d'adsorption des chromates pour les différents matériaux testés.

IV.2.2.1 Etude cinétique de l'adsorption de chromates

Une étude de la cinétique d'adsorption de chromates par une phase [Zn-Ni-Cr-SO_4] est menée afin de déterminer le temps de contact et donc de manipulation minimal nécessaire pour permettre l'adsorption des chromates sur les adsorbants testés.

Pratiquement, 100 mg de solide sont mis en suspension dans 50 mL d'une solution de chromates de potassium à 1,9 mmol/L en chrome^{VI} pour des temps de contact de 15 min à 24h. Les 10 tubes sont mis au bain-marie à 26,3 °C, sous une agitation de 300 tours/min. Le tube témoin contient de l'eau ultra pure. Le contenu des tubes est ensuite centrifugé à 4500 tours/min pendant 15 minutes. Le surnageant est collecté en vue d'une analyse de la quantité de chromates en solution. Il sera ainsi possible de connaître l'évolution de la quantité de chromates piégés dans la structure HDL en fonction du temps de contact.

Comme le montre la *Figure IV-11,* l'état d'équilibre d'adsorption peut être considéré comme atteint après 30 min, aucune quantité n'est alors adsorbée ou désorbée. La quantité adsorbée par unité de masse HDL à t=30 min est en effet identique à celle obtenue après 24h de contact. Les variations de Cs observées entre 4,2 et 4,9 mmol/g de solide sont imputables à des incertitudes expérimentales. Les mêmes temps d'adsorption ont été obtenus lors d'une étude d'adsorption de l'herbicide MPCA sur une argile [Mg-Al-Cl] [Inacio J., 2005].

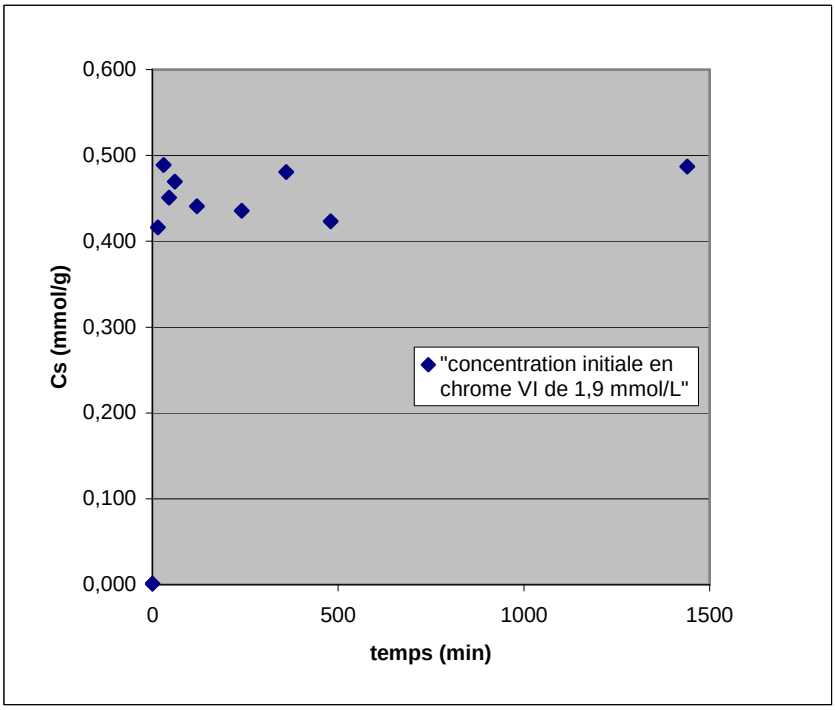


Figure IV-11 : Etude cinétique de l'adsorption de chromates sur un HDL [Zn-Ni-Cr-sulfates]

Pour s'assurer d'un temps suffisant, les manipulations d'adsorption des chromates sur les HDL élaborés se font sur un temps de contact de 17h.

IV.2.2.2 Conditions expérimentales

Les structures HDL élaborées et la boue industrielle vont être utilisées pour la capture du chrome^{VI}. Les trois expériences sont réalisées dans des conditions similaires. Elles ont lieu en batch. 8 à 11 tubes sont placés dans un bain-marie à 26,3 °C. Ils contiennent chacun 100 mg du HDL de référence ([Zn-Ni-Cr] ou [Zn-Ni-Al] selon le cas) ou de la boue solide, mis en contact de 50 mL de solutions de concentrations croissantes en chromates de 10 mg/L à 6g/L, réparties sur plusieurs séries. Le tube témoin contient de l'eau ultra pure. Les phases solides et liquides sont laissées au contact 17 heures, sous une agitation de 300 tours/min.

Le contenu des tubes est ensuite centrifugé à 4500 tours/min pendant 15 minutes. Le surnageant est collecté pour analyser la quantité de chromates en solution. Il sera ainsi possible de connaître l'évolution de la quantité de chromates piégés dans la structure HDL en fonction des quantités initiales de chromates. Les phases solides HDL-CrO_4 et boue-CrO_4 récupérées sont quant à elles séchées à 40°C puis réduites en une poudre homogène afin de subir des analyses structurales.

Compte tenu des normes de rejet, il est intéressant de mener des recherches sur le piégeage de très faibles concentrations de Cr^{VI}, afin de montrer l'efficacité des composés HDL pour des polluants sous forme de traces. Ainsi les gammes de concentrations testées comportent des valeurs faibles.

IV.2.2.3 Isothermes d'adsorption des chromates pour les solides étudiés et discussion

Nous avons tracé les isothermes d'adsorption des chromates pour les deux HDL synthétisés [Zn-Ni-Al] et [Zn-Ni-Cr] et pour l'échantillon de boue industrielle.
Les deux graphiques de la *Figure IV-12* présentent l'adsorption du $chrome^{VI}$ sous forme de chromates sur [Zn-Ni-Cr] pour des concentrations en $chrome^{VI}$ allant globalement de 0,2 mmol/L à 115 mmol/L.

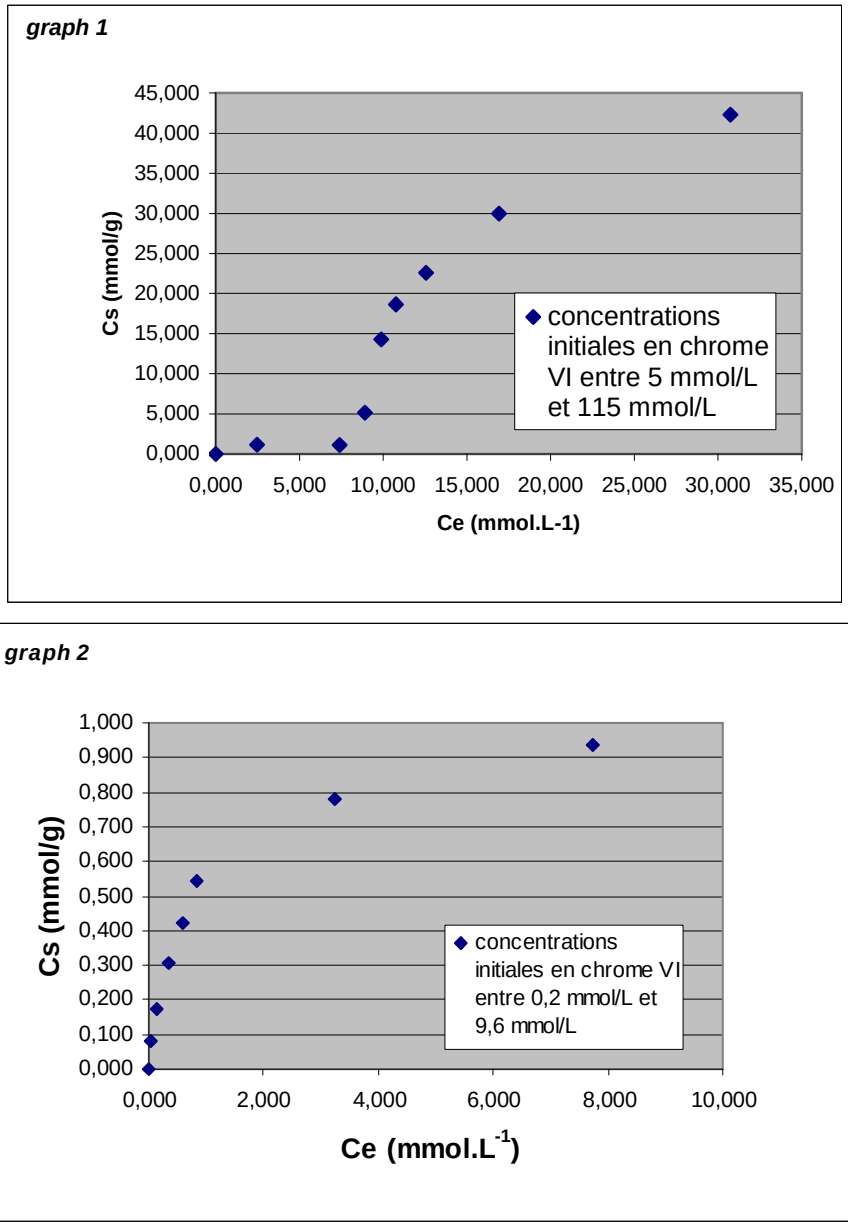


Figure IV-12 : Isothermes d'adsorption de $chrome^{VI}$ sous forme chromates sur [Zn-Ni-Cr-SO_4]

La *Figure IV-12* met en évidence une augmentation lente de l'adsorption pour les concentrations faibles en chromates. Selon la classification de Giles, entre 0,2 et 9,6 mmol/L de chrome^{VI} (série 1), l'isotherme est de type L, traduisant une forte affinité entre le matériau [Zn-Ni-Cr-SO^4] et les chromates. Les espèces sont adsorbées en surface. Pour des concentrations initiales en Cr^{VI} plus élevées (à partir du 3ème point de la série 2), soit de 9,6 mmol/L à à 115 mmol/L, nous observons une augmentation rapide de la quantité de chromates adsorbés.

Le phénomène mis en évidence est très intéressant : deux types d'adsorption peuvent en fait être distingués :

- à faible concentration, il s'agit d'une adsorption de surface avec obtention d'un plateau correspondant à la saturation de la surface,
- à forte concentration un 2ème phénomène d'adsorption intervient c'est l'adsorption interne à la structure c'est à dire l'intercalation des chromates entre les feuillets certainement par un mécanisme d'échange anionique jusqu'à saturation totale de la structure.

Il ne s'agit donc pas d'un isotherme de type S mais de deux types L successifs. Les isothermes de type S existent lors d'effets de compétition entre des interactions adsorbat/adsorbat et adsorbat/adsorbant (cas des interactions de nature hydrohiles/hydrophobes en compétition). Ce n'est pas notre cas de figure.

Les interactions mises en jeu lors de l'intercalation sont beaucoup plus fortes que celles de surface, la pente de la tangente de l'isotherme soit l'affinité adsorbat/adsorbant augmente. Mais la diffusion entre les feuillets nécessite de vaincre l'énergie de cohésion du réseau intervenant dans les domaines interlamellaires aux niveaux local et étendu.

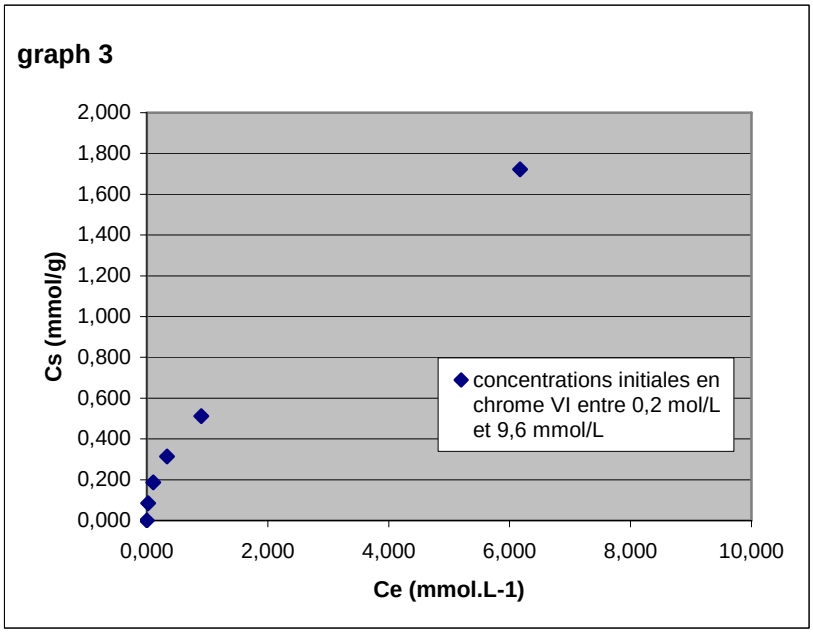
Les deux isothermes de type L sont modélisables par l'équation de Freundlich (annexe IV). Sa transformée logarithmique appliquée séparément aux concentrations faibles et fortes de Cr^{VI} (soit respectivement avant et après le plateau de la *Figure IV-12*) permet ainsi de déterminer les paramètres de Freundlich. Ils sont présentés dans le *Tableau IV-5*.

Tableau IV-5 : Paramètres de Freundlich pour les phases [Zn-Ni-Cr-SO$_4$] et [Zn-Ni-Al-SO$_4$]

Phases HDL	concentration des solutions initiales en Cr^{VI}	K_f (mmol/g)	n_f (sans unité)	R^2
[Zn-Ni-Cr-SO$_4$]	De 0,2 mmol/L à 9,6 mmol/L	0,27	2,05	0,961
	De 38,5 mmol/L à 115 mmol/L	0,24	1,13	0,928
[Zn-Ni-Al-SO$_4$]	De 0,2 mmol/L à 9,6 mmol/L	0,27	1,87	0,995
	De 28,8 mmol/L à 115 mmol/L	0,003	0,48	0,983

Avec . K_f la quantité d'adsorbat retenue; n_f la capacité d'adsorption ; R^2 le coefficient d'ajustement

Les valeurs élevées de nf témoignent d'une forte affinité des chromates pour la phase [Zn-Ni-Cr-SO_4]. C'est pour les concentrations en chromates les plus élevées que cette affinité est la plus grande. Ce résultat est en accord avec le phénomène d'adsorption interne qui a lieu. La *Figure IV-13* présente l'isotherme d'adsorption pour la phase [Zn-Ni-Al-SO_4].



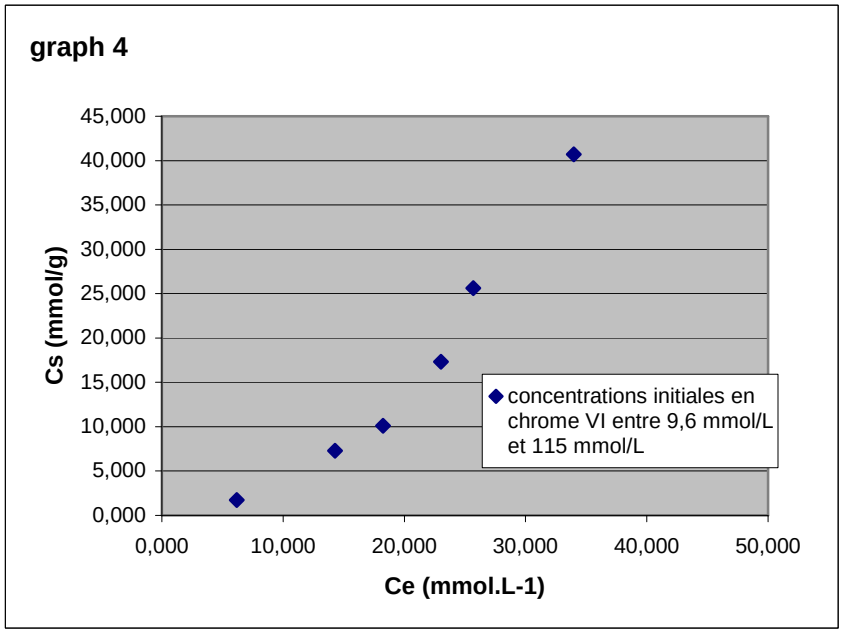


Figure IV-13 : Isothermes d'adsorption du chrome^{VI} sous forme chromates sur [Zn-Ni-Al-SO_4]

Comme le montre la *Figure IV-13*, l'isotherme obtenu pour la structure [Zn-Ni-Al-SO_4] est similaire au précédent pour la gamme de concentration testée de 0,2 à 115 mmol/L de Cr^{VI}. Il s'agit du même phénomène d'adsorption/échange anionique. Les paramètres de Freundlich obtenus suite à la modélisation sont dans le *Tableau IV-5*. Pour les fortes concentrations en chromates (9,6 mmol/L à 115 mmol/L), la valeur de n_f est inférieure à 1 et K_f est extrêmement faible. Ces valeurs traduisent des attractions modérées et une faible affinité entre l'adsorbant et le soluté.

Pour le domaine des faibles concentrations en chromates (graph 1), la valeur de nf est supérieure pour [Zn-Ni-Cr] par rapport à [Zn-Al-Cr]. Cela traduit une plus forte affinité adsorbat/adsorbant pour les faibles concentrations de $chrome^{VI}$ (entre 0,2 et 9,6 mmol/L. En comparant la *Figure IV-12* (graph2) et la *Figure IV-13* (graph3), nous observons en effet une pente « de départ » plus forte pour [Zn-Ni-Cr] (annexe IV).

Selon la relation du §I.5.5.1, les C.E.A de [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] sont respectivement 138 meq/100g et 155 meq/100g (avec MM[38] de $[ZnNiAl(OH)_6]^-[(SO_4)_{0,5}2H_2O]^+$ =321 g/mol et MM de $[ZnCrNi(OH)_6]^-[(SO_4)_{0,5}2H_2O]^+$ =362 g/mol).

Ces résultats mettent en évidence l'importance du métal trivalent, puisqu'il apparaît que [Zn-Ni-Cr] a une capacité d'adsorption supérieure à la celle de [Zn-Ni-Al].

Il est intéressant de calculer le taux d'échange des différents solides étudiés. Il est donnée par l' *Équation IV-3*.

Taux d'échange (%) = $(100 \times K_f \times M \text{ du HDL})/(1000)$

Avec K_f en mmol/g
M : masse molaire en g/mol

Équation IV-3 : Taux d'échange des solides

En utilisant, l'*Équation IV-3*, nous obtenons un taux d'échange de 9,10 pour [Zn-Ni-Cr-SO_4] par exemple.

Graphiquement, la représentation de la capacité d'absorption par unité de solide pour un matériau HDL devrait alors montrer un nouveau plateau correspondant à 100 % d'échange avec les chromates. Or il faut noter que la représentation de la capacité d'absorption par unité de masse pour les deux HDL ne montre pas de second plateau.

L'étude de Lazaridis et Asouhidou donne une capacité d''adsorption de l'ordre de 120 mg de Cr^{VI}/g d'un HDL calciné [Mg-Al-CO_3] (isotherme de Freundlich) [Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D, 2003]. La différence entre cette valeur et celle que nous avons obtenue s'explique par des conditions de synthèse différentes, (dans notre cas, elles ne sont pas optimisées car il s'agit d'une étude

[38] MM = masse molaire

préliminaire) et par le fait que les phases calcinées ont des potentialités supérieures à leurs équivalents non calcinés.

N.B : en industrie, les concentrations en Cr^{VI} rencontrées dans les effluents sont le plus souvent inférieures à 6/L.

Une hypothèse peut être avancée pour expliquer que l'échange total ne soit pas obtenu. La diffusion vers certains sites d'échange peut être empêchée pour des raisons cristallographiques (saturation des sites voisins) ou morphologiques (état très compact de certains aggrégats gênant l'intercalation) ou bien encore pour des raisons d'impureté si la phase n'est pas une phase HDL à 100% pure.

L'adsorption du Cr^{VI} sur les deux structures HDL est un phénomène de surface, mais il y a aussi mise en jeu d'un processus d'intercalation (qui peut dépendre de l'agrégation des particules). Dans une optique de piégeage des chromates, le processus d'intercalation est très intéressant car les polluants sont insérés à l'intérieur de la structure.

L'isotherme d'adsorption obtenu pour l'échantillon de boue industrielle est présenté sur la *Figure IV-14*.

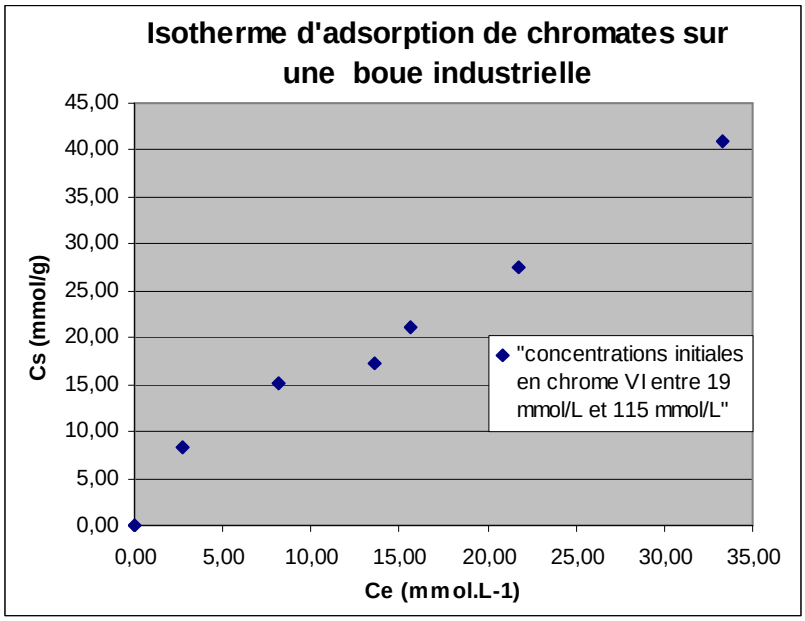


Figure IV-14 : Isotherme d'adsorption de chrome^{VI} sous forme chromates sur la boue industrielle

Il n'est pas évident de conclure à un isotherme de type S, pour la boue industrielle. En effet, dans ce cas, l'adsorption augmente d'abord lentement pour de faibles concentrations en soluté, puis pour des concentrations plus élevées, cette augmentation est plus brutale. Or, d'après la *Figure IV-14*, dès les faibles quantités de chromates, la concentration adsorbée croit de façon importante.

En fait, jusqu'à une concentration initiale de 48 mmmol/L en chromates, l'isotherme ressemble à un type L, puis il évolue apparemment vers un type S,

(selon la classification de Giles), qui traduit une haute affinité entre le soluté et la surface de la boue puis l'attraction adsorbat/adsorbant est plus modérée.

L'interprétation de la *Figure IV-14* est plus délicate que pour les deux phases [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4, car il ne s'agit pas d'une phase HDL bien identifiée.

Des analyses structurales des phases [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4 vont permettre de mettre en évidence la saturation de la surface des deux HDL, ainsi que l'échange sulfate/chromate lors du processus d'intercalation, tout comme pour la boue industrielle.

IV.2.2.4 Analyse des composés [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4

En plus du type d'anion interlamellaire, des travaux montrent que la capacité d'adsorption est aussi affectée de façon importante par la cristallinité des minéraux, elle même déterminée par les conditions de synthèse des HDL [Inacio J., 2005]. Il est alors intéressant d'effectuer une analyse de structure des composés [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4.

La caractérisation des interactions adsorbant/adsorbé s'est faite par spectroscopie infrarouge.

a.1 - Spectroscopie infrarouge

Les phases [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 ont fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie IR, pour une gamme de concentrations en chrome^{VI} allant de 10mg/L à 1g/L avec un témoin à 0mg/L. Les résultats d'analyse sont présentés sur la *Figure IV-15*.

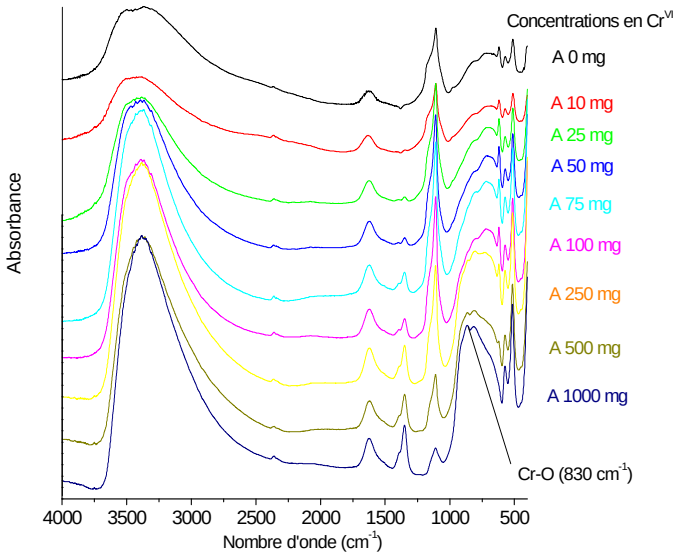


Figure IV-15 : Spectres IR des composés [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 pour différentes concentrations initiales en chrome^{VI}

La bande à 1104 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation n des ions SO_4^{2-}. L'intensité de ce pic augmente jusqu'au spectre obtenu pour une concentration initiale en chrome^{VI} de 100 mg/L, puis il diminue pour atteindre une intensité inférieure à celle de départ.

Le pic à 618 cm^{-1}, caractéristique des sulfates est visible sur l'ensemble des spectres, à l'exception de celui obtenu pour une concentration initiale en Cr^{VI} de 1g/L. En fait, l'intensité de ce pic diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en chrome^{VI} reflétant la concentration adsorbée. Ce résultat est certainement dû à la substitution des ions SO_4^{2-} de la phase HDL, par les ions chromates, aboutissant à leur intercalation à l'intérieur de la structure à partir d'1g/L de Cr^{VI} (dans la solution initiale). Le spectre infrarouge confirme ainsi les résultats des isothermes d'adsorption de [Zn-Ni-Cr], montrant une l'intercalation des chromates à partir d'une concentration initiale en Cr^{VI} de 19 mmol/L soit 1g/L.

La bande caractéristique des chromates présents dans le domaine interfeuillet est à 1349 cm^{-1}. Ce pic est en effet absent du HDL de référence (0 mg/L de Cr^{VI}). Il n'est en fait visible qu'à partir de 25 mg/L et son intensité augmente au fur et à mesure de l'adsorption des chromates. La bande de vibration à 830 cm^{-1} dont l'amplitude augmente avec la concentration en chromates est à attribuer à la présence de Cr-O dans le domaine interfeuillet. Il se produit une expansion de l'espace interlamellaire, suite à l'intercalation de concentrations croissantes de chromates, entre les feuillets.

La bande située vers 3400 cm^{-1} est une bande de vibration d'élongation des groupements hydroxyles des feuillets (ν_{OH}) et des molécules d'eau physiosorbées et intercalées. La position de cette bande et son intensité dépendent du taux d'hydratation, de la densité de charge des feuillets de l'argile et de la nature des cations métalliques. Or, les spectres IR de la *Figure IV-15* montrent que cette bande est d'autant plus étroite et plus intense, que la concentration en chromates adsorbés croit. Ceci met en évidence une modification de l'organisation des feuillets, du fait de la présence des chromates.

IV.2.2.5 Conclusion

Les résultats obtenus montrent la possibilité de piéger efficacement du chrome^{VI} à l'état de chromates dans des structures HDL mixtes [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] ; les deux matériaux ayant une capacité d'adsorption équivalente pour des concentrations faibles en solutions. Le piégeage des chromates peut se faire en deux temps selon les concentrations initiales en solution : phénomène de surface et intercalation à l'intérieur du matériau. L'analyse IR pour la phase [Zn-Ni-Cr-SO_4]-CrO_4 confirme l'intercalation. La boue industrielle présente des capacités d'adsorption étonnantes, nécessitant d'être confirmées. Nous allons ainsi essayer d'adsorber du Cr^{VI} non plus sur un échantillon de boue industrielle dont nous ne contrôlons pas la composition, mais sur une boue élaborée en laboratoire à partir d'effluents industriels.

IV.3 Essais d'élaboration d'HDL à partir d'effluents industriels pour le piégeage de Cr^{VI}

Préalablement à la réalisation des synthèses HDL à partir d'effluents industriels, une campagne d'échantillonnage pour le prélèvement de ces rejets est réalisée. Il s'agit d'une part, de caractériser les effluents industriels en entrée de station d'épuration pour voir si les conditions sont favorables à l'élaboration d'HDL (rapport divalents/trivalents) et d'autre part de travailler sur des échantillons, les plus représentatifs possibles des effluents sur site.

IV.3.1 Synthèse d'HDL à partir d'effluents industriels

IV.3.1.1 Echantillonnage

Une campagne d'échantillonnage est effectuée au sein de l'entreprise SFTS, partenaire de la thèse sur une période de quinze jours. Comme il a déjà été dit, la configuration de la station d'épuration est assez complexe, et les eaux provenant de la déchromatation d'une part et de la décyanuration/neutralisation d'autre part sont séparées au sein de la station. Par ailleurs, les arrivées d'effluents se font par un réseau de tuyauterie « fermé ». Deux tuyaux débouchent dans le bac de déchromatation : l'un correspond aux arrivées des chaînes de zinc Zn 1 et Zn 2, de la chaîne manuelle et de la déchromatation, l'autre est l'arrivée de la chaîne de chrome.

Pour le bac dit « de neutralisation », en plus du conduit d'arrivée de la soude, il y a quatre tuyaux :

- l'arrivée des eaux de rinçage du filtre-presse (elles sont très claires et ne contiennent selon toute vraisemblance q'une quantité très faible de métaux) :

- l'arrivée de la chaîne de nickel/chrome (avec notamment les rinçages nickel)
  Ce tuyau est plongé dans le bac, ce qui rend son prélèvement délicat. Le débit n'est pas évaluable. Selon les dires du technicien préposé au suivi de la station d'épuration, il est important. Le même volume de 190 mL est ainsi prélevé à chaque échantillon, pour ce conduit. Il faut aussi noter qu'au niveau de ce tuyau, il y a mélange avec les eaux de décyanuration par surverse ;

- l'arrivée des deux chaînes de zinc et de la chaîne manuelle

- l'arrivée de la chaîne d'argenture/étain. Le fonctionnement de cette chaîne est réduit et les rejets sont peu fréquents, mais de débit important.

Les prélèvements sont effectués trois fois par semaine. Un échantillon moyen est constitué à l'issue de la journée à l'aide des échantillons réalisés toutes les heures de 9h00 à 16h00. Pour respecter la séparation des effluents, deux échantillons journaliers sont effectués, un pour la déchromatation et l'autre pour la neutralisation et la décyanuration.

Il existe des limites importantes à l'échantillonnage réalisé. En effet, il n'est pas possible de mesurer précisément le débit alors que les arrivées sont très variables. Cette variabilité est directement liée à celle des pièces traitées, toutes les chaînes ne fonctionnant pas à la même fréquence. En effet, contrairement à un atelier intégré, les pièces traitées chez SFTS sont très diverses et les rejets concomitants le sont alors aussi. La multiplication des prélèvements visait à « compenser » cette variabilité.

Contrairement à ce qu'il était souhaité, la configuration ne permet pas de réaliser un échantillon moyen sur 24h. Cela nécessiterait la mise en place de préleveurs automatiques et de débitmètres. « Faute de moyen », les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une perche équipée d'un godet d'une contenance de l'ordre de 190 mL. Le diamètre du godet de prélèvement est légèrement inférieur au diamètre des tuyaux. En outre l'eau recyclée n'est pas prise en compte.

Compte tenu de la variation des débits et de l'absence de débitmètres, le temps de la prise d'échantillon sert de référence et est ainsi constant (2s) à chaque prélèvement, pour prendre en compte les changements de débits.
Les échantillons sont conservés au frais et dans le noir puis analysés au laboratoire municipal de St-Etienne. Les résultats de ces analyses sont répertoriées dans le *Tableau IV-6.*

Les analyses se font par ICP, méthode d'analyse aujourd'hui la plus utilisée (norme NF EN ISO 11885 de mars 1998 : «Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction »).

La méthode est satisfaisante sous réserve de prendre en compte les interférences spectrales (notamment l'aluminium). Un projet de norme concernant le dosage par ICP-MS est en cours de validation (Pr EN 94124). Les normes de référence utilisées par le laboratoire pour les analyses sont mentionnées dans le *Tableau IV-6*, pour chaque métal.

Tableau IV-6 : Résultats d'analyses des échantillons prélevés en entrée de station

Origine prélèvement	Date du prélèvement	Obs°	Date de début de l'analyse	Code échantillon	Résultats d'analyses : concentrations (mg/L)						équivalents en moles (concentration molaire en mol/L)					
					Zn	Ni	Cr total	Cr VI	SO42-	Cl-	Zn	Ni	Cr total	Cr VI	Cr III	M^{II}/M^{III}
Méthodes					NF EN 11885	NF EN 11885	NF EN 11885	NFT 90-043	NFT 90-040	NF ISO 9297						
Déchromatation	05/04/2005		08/04/2005	05-2909-03826	21,70	8,10	12,50		278,00	157,20	0,33	0,14	0,24			
	06/04/2005		11/04/2005	05-2944-03891	20,80	13,60	12,70		521,00	295,00	0,32	0,23	0,24		0,24	2,25
	08/04/2005	vidange cuve	11/04/2005	05-2966-03938	50,95	41,70	42,20	32,50	211,00	249,00	0,78	0,71	0,81	0,63	0,19	7,99
	12/04/2005		15/04/2005	05-3099-04240	28,00	8,00	11,00	10,80	455,00	329,00	0,43	0,14	0,21	0,21	0,00	146,76
	13/04/2005		15/04/2005	05-3099-04239	20,10	9,20	12,00	9,00	759,00	388,00	0,31	0,16	0,23	0,17	0,06	8,04
	16/04/2005		22/04/2005	05-3248-04542	19,50	19,25	12,80	10,50	en cours	271,00	0,30	0,33	0,25	0,20	0,04	14,16
MOYENNE					**26,84**	**16,64**	**17,20**	**15,70**	**444,80**	**281,53**	**0,41**	**0,28**	**0,33**	**0,30**	0,03	24,06
Décyanuration + Neutral	05/04/2005		08/04/2005	05-2909-03827	44,45	16,85	0,40		220,00	330,90	**0,42**	**0,31**	**0,35**			
	06/04/2005		08/04/2005	05-2909-03828	62,90	28,85	0,50		576,00	475,10	**0,44**	**0,32**	**0,36**			
	08/04/2005		11/04/2005	05-2966-03937	227,55	17,10	1,20	<0,05	413,00	818,00	3,48	0,29	0,02	0,00	0,02	170,51
	12/04/2005		15/04/2005	05-3099-04241	47,00	56,00	0,60	0,10	309,00	378,00	0,72	0,95	0,01	0,00	0,01	173,97
	13/04/2005		15/04/2005	05-3099-04242	40,50	21,30	0,20	0,04	589,00	318,00	0,62	0,36	0,00	0,00	0,00	319,21
	16/04/2005		22/04/2005	05-3248-04541	71,40	16,65	0,35	<0,05	en cours	393,00	1,09	0,28	0,01	0,00	0,01	238,42

Par ailleurs, pour permettre la formation d'une structure HDL [Zn-Ni-Cr] et le piégeage du Cr^{VI} entre les deux feuillets, il faut un rapport divalents sur trivalents (M^{II}/M^{III}) de l'ordre de 2. Ceci permet d'avoir une différence d'une charge positive dans l'espace interlamellaire.

Pour un rapport supérieur à 2, il y a un excès de métaux divalents et dans le cas contraire, il s'agit d'un excès de métal trivalent. Concernant les effluents échantillonnés, il est question pour la plupart des prélèvements d'un déficit très net de Cr^{III} par rapport au zinc et au nickel. (Le prélèvement du flux arrivant en station d'épuration contient une majorité de chrome^{VI}, la déchromatation n'a pas encore eu lieu). Pour la suite du projet, il sera pertinent d'envisager les prélèvements après la réaction de transformation du chrome^{VI} en chrome^{III}.

Les résultats d'analyse de la quantité en zinc, nickel et chrome des différents prélèvements industriels, montrent que les échantillons issus de la décyanuration contiennent uniquement du zinc et du nickel. Le défaut « de trivalents » M^{III} , par rapport « aux divalents » M^{II} ne permet pas de réaliser une structure HDL à partir de cet effluent (voir dernière colonne du *Tableau IV-6*).

A contrario, les échantillons de déchromatation contiennent du zinc, du nickel, du chrome ^{III} et ^{VI}. La présence de Cr^{VI} est majoritaire et est plutôt gênante pour l'élaboration d'un HDL. Néanmoins, nous avons mené des essais d'élaboration d'HDL à partir de solutions industrielles avant leur « déchromatation ».

IV.3.1.2 Choix de l'échantillon pertinent pour la synthèse d'HDL

Compte tenu des avantages de la méthode, la préparation des HDL se fait par coprécipitation à pH constant.

Le premier essai a porté sur la précipitation à pH = 8.5 de la solution de chrome prélevée le 06/04/05. Aucune précipitation n'est visible lors de l'ajout de la soude d'abord 1M puis 0,01 M, la première solution de soude étant trop concentrée. Les résultats non concluants ont conduit à la mise en œuvre d'un deuxième essai.

Selon les analyses du laboratoire municipal de St-Etienne, l'échantillon du 08/04/05 contient 10mg/L de chrome^{VI}. Pour vérifier la présence de chromates et/ou dichromates, une comparaison a été faite des spectres UV de deux solutions à 10^{-3} M, respectivement de chromate et de dichromate de potassium K_2CrO_4 et $K_2Cr_2O_7$, avec le spectre de la solution de déchromatation prélevée le 08/04/05 chez SFTS.

Un essai de précipitation de cet échantillon industriel a alors été réalisé. L'échantillon « déchromatation du 08/04/05» paraît en effet (aux vues des résultats d'analyses) le mieux approprié pour la réalisation d'une synthèse HDL, compte tenu des concentrations en métaux. Deux aspects sont en effet à considérer, d'une part une quantité suffisante en éléments métalliques et d'autre part un rapport divalents/trivalents de deux. C'est la solution la plus concentrée à disposition mais comme pour les autres échantillons, la quantité de Cr^{III} est faible au regard du Cr^{IV}. Globalement, les eaux échantillonnées sont des eaux de rinçages, d'où une concentration relativement faible en métaux par rapport aux teneurs possibles lors de la vidange de bains usés. Cette opération est plus ponctuelle et sur une campagne d'échantillonnage de 6 jours, une seule vidange

a été effectuée le 08/04/05. Sous réserve que l'élaboration d'HDL à l'aide d'effluents industriels soit réalisable, il pourra être intéressant de réguler les vidanges de cuves en entreprise, pour favoriser les conditions d'élaboration des structures doubles lamellaires.

IV.3.1.3 Conditions opératoires de la synthèse

Le dispositif expérimental est le même que pour les synthèses précédentes et les conditions opératoires sont présentées dans le *Tableau IV-7*.

Tableau IV-7 : Conditions opératoires de l'essai de synthèse d'HDL à partir de la solution de déchromatation du 08/04/05

Conditions opératoires	Déchromatation 08/04/05
Injection des sels métalliques	2 rpm et 0,25 mL/min
Injection de la soude	2 rpm et 0,17 mL/min
Total du flux	0,41 mL/min
Régulation	-0,7 reg slope 23,53
Durée de manipulation	10h26 min
pH	8,53
Température	26 °C
Volume de solution métallique dosée	127 mL

Le solide obtenu a ensuite fait l'objet d'une caractérisation structurale par diffraction des rayons X sur poudre et spectroscopie infrarouge.

IV.3.1.4 Caractérisation structurale de la boue préparée

a - Analyse structurale par diffraction X

Le diffractogramme X de la boue élaborée est présenté sur la *Figure IV-16*. Une comparaison est faite entre la boue industrielle et celle élaborée en laboratoire, pour évaluer si les conditions en laboratoire (même sans avoir été encore optimisées) permettent d'obtenir des phases plus cristallisées et plus proches de la structure des HDL de référence que lors d'une précipitation « mal contrôlée [39]» en industrie.

Selon la *Figure IV-16*, le diffractogramme X obtenu pour la boue précipitée en laboratoire ne montre pas de réseau hexagonal, caractéristique des structures HDL, même si les positions angulaires des raies (003), (012) et (110) correspondent à celle sobtenues pour la boue prélevée en industrie (boue 1). Il manque, la raie (006). Les pics de diffraction sont larges, mal définis. Le matériau obtenu est une phase amorphe et moins cristallisée que la boue prélevée en industrie (*Figure IV-16*).

[39] dans l'optique d'obtenir des phases HDL clairement identifiées

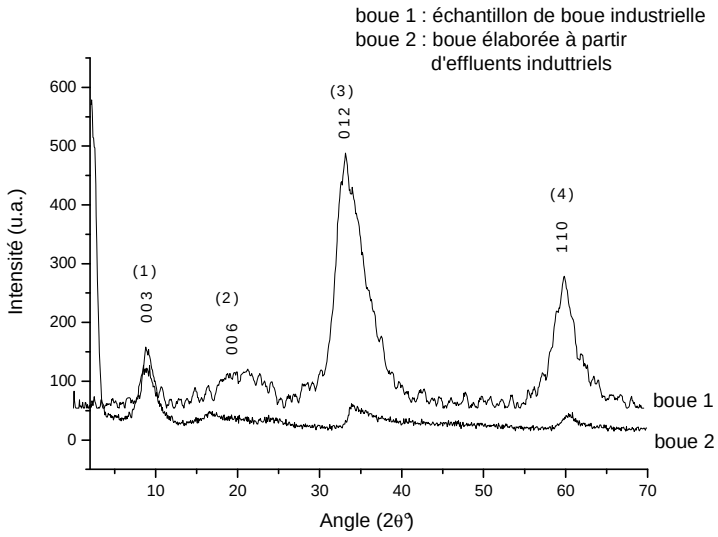


Figure IV-16 : Diffractogramme X de la boue obtenue par coprécipitation d'effluents industriels par de la soude à pH=8,5

Une comparaison est faite sur la *Figure IV-17* entre le diffractogramme X obtenu pour la boue élaborée au laboratoire et un HDL de référence [Zn-Cr-SO_4]. Deux pics à 8° en 2Φ et 24° en 2Φ obtenus pour le HDL n'existent pas pour l'échantillon de boue.

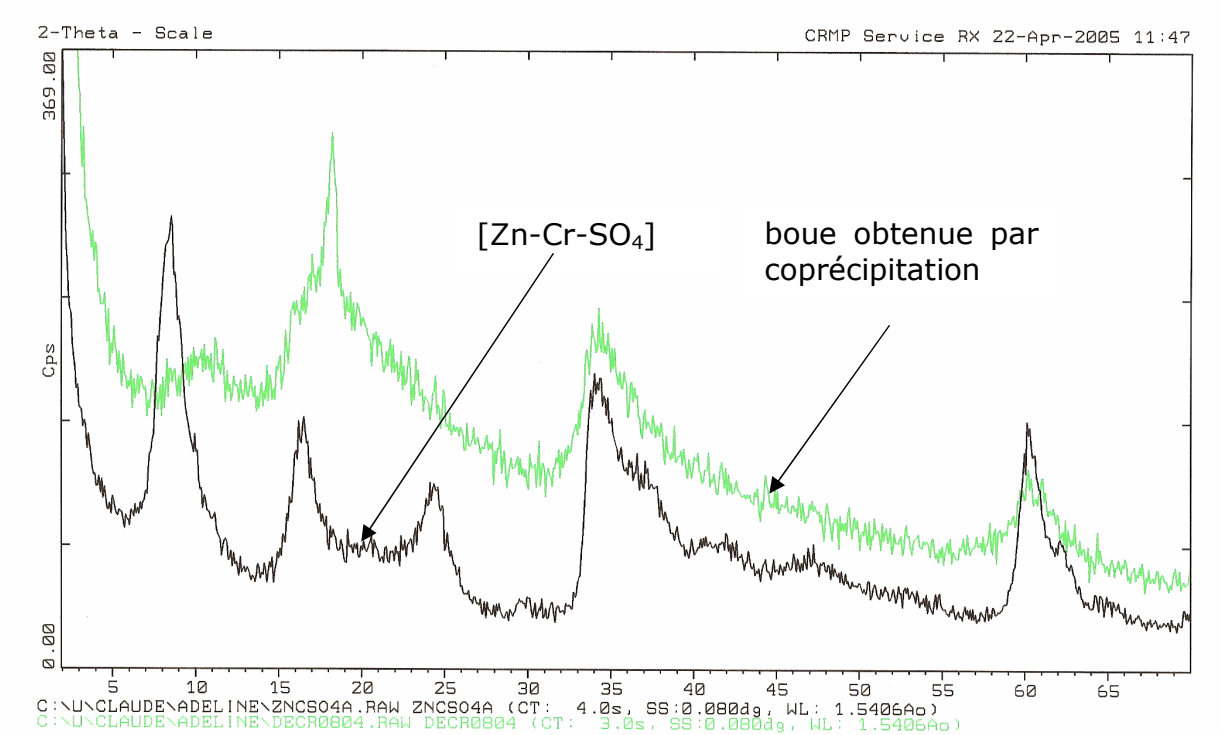


Figure IV-17 : Comparaison des diffractogrammes X de la boue obtenue par coprécipitation et d'un HDL [Zn-Cr-sulfates]

b - Analyse par spectroscopie IR

La *Figure IV-18* présente le spectre IR de la boue obtenue élaborée en laboratoire par coprécipitation d'un effluent industriel à pH = 8,5, ainsi que les spectres de la boue prélevée en industrie et de [Zn-Ni-Cr-SO_4].

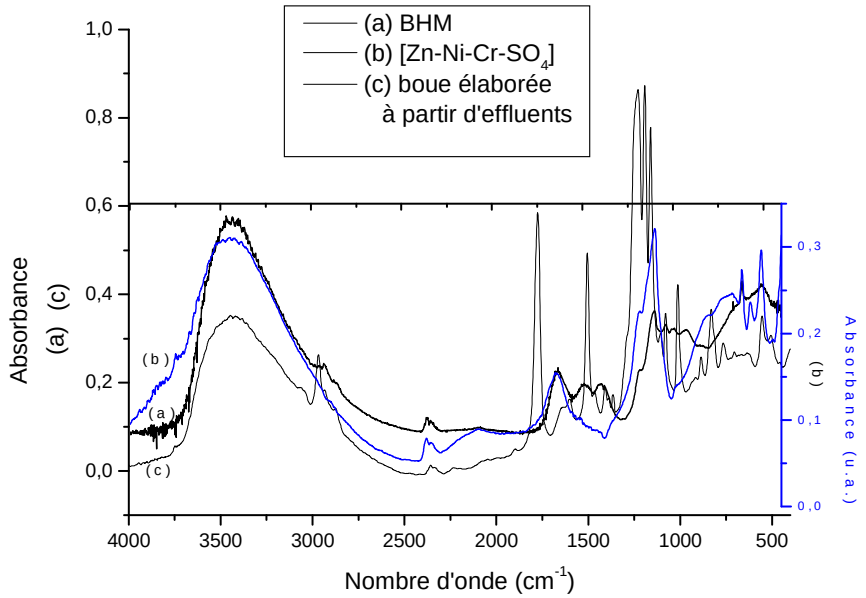


Figure IV-18 : Spectres IR de la boue élaborée en laboratoire, de la boue industrielle et de [Zn-Ni-Cr-SO_4]

Nous retrouvons sur le spectre de la boue coprécipitée en laboratoire, la bande de vibration des groupements hydroxyles des feuillets vers 3500 cm^{-1}, avec une intensité un peu plus faible pour la phase HDL et la boue industrielle. Les autres bandes observées sont plus étroites que celles de la boue prélevée en industrie montrant un matériau mieux organisé. Les bandes de vibration des molécules d'eau peuvent être identifiées dans le domaine 2500 à 1000 cm^{-1}. L'amplitude du pic vers 1350 cm^{-1}, correspondant à la vibration des ions carbonates montre une contamination importante de la boue par le CO_2 atmosphérique.

IV.3.2 Adsorption de chromates sur la boue formée par coprécipitation

IV.3.2.1 Mise en œuvre des essais d'adsorption de chromates

Des essais d'adsorption de chromates par la boue élaborée en laboratoire sont réalisés selon un protocole et des conditions identiques à ceux des essais réalisés avec les autres matériaux, excepté le recours à l'ICP pour l'analyse de la concentration résiduelle en chromates (détail des résultats en annexe IV). La *Figure IV-19* présente l'isotherme obtenu.

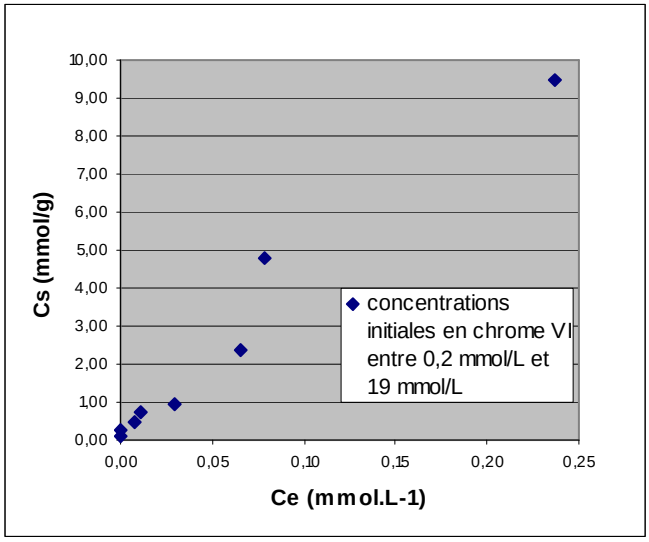


Figure IV-19 : Isotherme d'adsorption de chrome^{VI} sous forme chromates sur la boue élaborée en laboratoire

La gamme de concentrations testée correspond à des valeurs basses en chromates, entre 0,2 et 19 mmol/L. Les concentrations pour la boue prélevée en industrie sont comprises entre 19 et 115 mmol/L. Les isothermes obtenus ne sont donc pas comparables. Celui de la boue élaborée à partir de l'effluent industriel est aussi de type S.

IV.3.2.2 Caractérisation structurale des composés boue-CrO_4

Les phases boue-CrO_4 ont fait l'objet d'une caractérisation par diffraction X, pour une gamme de concentrations en Cr^{VI} allant de 10mg/L à 1g/L (témoin à 0mg/L). La *Figure IV-36* présente les diffractogrammes obtenus.

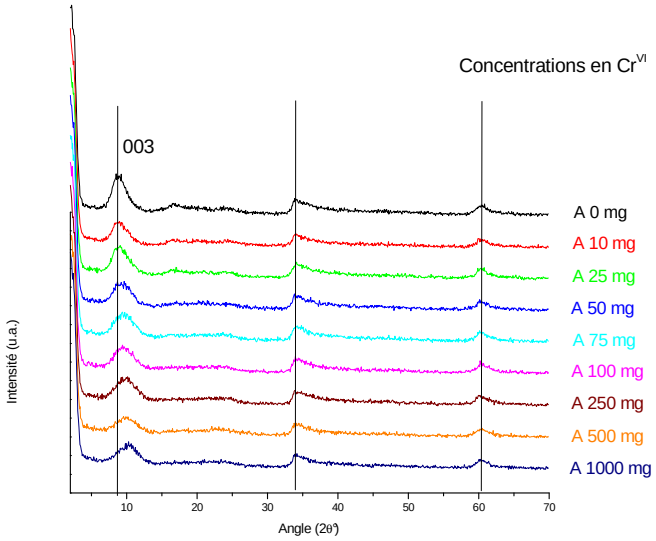


Figure IV-20 : Diffractogrammes X des composés boue-CrO_4 pour différentes concentrations initiales en chrome^{VI}

IV.3.3 Adsorption du chrome de la solution industrielle par un HDL non spécifique élaboré au LMI

Un essai très rapide de piégeage par un HDL non spécifique, d'un échantillon de la solution industrielle du 08/04/05 a montré l'efficacité de cette structure pour l'adsorption du chrome^{VI}. La solution passe de sa couleur jaune « pisseux » à une couleur blanche, alors que le solide passe du blanc à une couleur légèrement jaune pouvant laisser supposer la capture de Cr^{VI} dans la structure double lamellaire.

Il se dégage de ce résultat rapide, des possibilités importantes de piégeage par des HDL, du chrome issu d'effluents de traitement de surfaces et ainsi une perspective intéressante pour l'orientation des travaux à venir.

IV.4 Bilan des capacités d'adsorption des différents matériaux et perspectives

IV.4.1 Comparaison des capacités d'adsorption du Cr^{VI} par les différents matériaux

Il apparaît intéressant en prenant en compte les concentrations initiales en chrome^{VI}, de comparer les capacités d'adsorption des différents composés étudiés : [Zn-Ni-Cr], [Zn-Ni-Al], boues prélevée en industrie et élaborée en laboratoire. Ceci fait l'objet du *Tableau IV-8*.

Tableau IV-8 : Comparaison des capacités d'adsorption de la boue industrielle, de [Zn-Ni-Cr] et de [Zn-Ni-Al]

[ ] des solutions initiales en chrome VI (mmol/L)	concentration adsorbée par une unité de masse de boue (mmol/L/g)		concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs** série 1	série 2	série 3	série 4	
	Boue industrielle	Boue élaborée en laboratoire	[Zn-Ni-Cr]				[Zn-Ni-Al]
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,2		0,1	0,1	0,1			0,1
0,5		0,2	0,2	0,2			0,2
1,0		0,5	0,3	0,3			0,3
1,4		0,7	0,4	0,4			
1,9		0,9	0,5	0,5			0,7
4,8		2,4	0,8	0,8	1,2		1,7
7,7				1,1			
9,6		4,8	0,9	1,3	1,1		
19,2	8,2	9,5		5,3	5,2	6,0	
38,5	15,2				14,3	14,5	10,1
48,1	17,2				18,7	18,9	
57,7	21,0				22,6	22,5	17,3
76,9	27,6				30,0	31,1	26,4
115,4	41,0				42,3	42,7	40,7

Les quatre séries réalisées pour [Zn-Ni-Cr], montrent une bonne répétabilité des résultats. Pour des concentrations initiales basses jusqu'à 1 mmol/L en Cr^{VI}, les deux HDL [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] ont des capacités d'adsorption équivalentes alors que pour les fortes valeurs, le matériau comportant du Cr montre de meilleures quantités adsorbées. Il apparaît de façon surprenante que pour les deux premières concentrations testées, la boue industrielle a une capacité à adsorber les chromates supérieure à [Zn-Ni-Al] et à [Zn-Ni-Cr]. La boue élaborée en laboratoire a aussi des capacités d'adsorption surprenantes. Selon les résultats obtenus, la concentration adsorbée par unité de masse est en effet équivalente ou supérieure à celle des autres matériaux.

IV.4.2 Conclusion et perspectives

L'analyse structurale des échantillons de boue industrielle, respectivement récupérées en industrie et élaborée en laboratoire, met en évidence la présence de raies spécifiques des HDL, les deux phases [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] servant de référence. La synthèse en laboratoire permet un contrôle des conditions opératoires et par conséquent l'obtention d'une boue plus cristallisée que celle prélevée en milieu industriel.

Les résultats de cette phase « exploratrice » montrent la capacité de piégeage de concentrations croissantes en chromates dans des solutions synthétiques, par des HDL de référence [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] mais aussi par des boues prélevée en industrie ou élaborée en laboratoire à partir d'effluents industriels. Du fait du Cr, le précurseur [Zn-Ni-Cr] donne de meilleurs résultats (en terme d'adsorption) que le HDL [Zn-Ni-Al].

Les isothermes obtenus pour les HDL [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4, c'est-à-dire deux types L successifs, mettent en évidence deux étapes d'adsorption des chromates : un phénomène de surface suivi à partir de 9,6 mmol/L et après saturation de la surface, de l'intercalation du soluté entre les feuillets des HDL. Le piégeage à l'intérieur du HDL rend la désorption des chromates plus difficile que lors d'une interaction en surface. La boue montre aussi une potentialité à l'adsorption des chromates.

En outre, il a été mis en évidence une cinétique d'adsorption rapide des chromates. Une étude de Wang et al montre le même résultat pour une phase [Li-Al].

Les résultats de cette phase exploratrice offrent des perspectives intéressantes, à plusieurs niveaux.

En outre, le pH de coprécipitation a des conséquences importantes sur les caractéristiques structurales, chimiques et texturales des phases élaborées. Il serait alors intéressant, dans un souci d'efficacité de piégage, de faire varier les conditions opératoires d'élaboration, en termes de concentration en métaux, de pH. Concernant l'adsorption des chromates, il pourrait être pertinent d'étudier, l'influence du pH, du rapport solide/liquide. En contrôlant les conditions de synthèse des boues en milieu industriel, il serait possible obtenir des composés se rapprochant davantage des caractéristiques uniques des HDL.

Il serait aussi intéressant de faire des essais avec des phases calcinées et d'appréhender leurs avantages en terme de capacité d'adsorption par rapport à leurs phases équivalentes. Des tests de lixiviation et des essais de désorption pourraient aussi être menés pour mettre en évidence l'évolution des composés HDL-CrO_4^{2-} au cours du temps en terme de stabilité et de relargage du chrome.

En marge de travaux sur les HDL, une étude comparative des boues formées selon le type de décanteur cylindro-conique ou lamellaire pourrait être menée sur le pilote de précipitation.

Les premiers résultats obtenus sont prometteurs mais il est doivent être évidemment confirmés par une étude plus complète incluant de nouveaux essais de piégeage des chromates.

Conclusion

L'activité du traitement de surfaces est à l'origine d'une pollution métallique importante, avec notamment la génération d'effluents pollués par le zinc, le nickel et le chrome (métaux répandus en traitement de surfaces), nécessitant d'être éliminés, du fait de leur toxicité, avant rejet dans le milieu récepteur. La précipitation par la soude donne globalement des résultats satisfaisants au niveau industriel. Les travaux existants portent davantage sur les métaux seuls en solution, alors que, dans la réalité, les effluents sont complexes et contiennent des mélanges métalliques. En présence de plusieurs métaux, la précipitation n'est donc pas toujours optimisée. L'utilisation d'autres précipitants que la soude ou la chaux est souvent limitée pour des raisons de coûts.

En outre, les modifications à apporter pour satisfaire sans cesse aux exigences d'une réglementation en constante évolution et de plus en plus contraignante, en témoigne l'arrêté du 30 juin 2006 (incluant les MTD), demandent souvent un investissement important, difficile à supporter pour des entreprises en majorité de taille petite à moyenne. Le respect des seuils est un des facteurs de dégradation des marges, déjà plutôt réduites pour cette actvitité de sous-traitance, sollicitée par la quasi-totalité des secteurs industriels. Il est, de plus, difficile de répercuter les coûts en faveur de l'environnement sur les donneurs d'ordre. Il en résulte pour notre étude, l'intérêt de chercher à modéliser un procédé déjà existant de précipitation, afin d'en optimiser le rendement.

Les modèles mathématiques prédictifs de degré deux, reliant le taux de métal précipité et les facteurs opératoires (pH, proportion en métaux, vitesse d'agitation et durée de maturation du précipité) ont été élaborés à partir des résultats expérimentaux d'essais judicieusement choisis.

La planification des essais par le recours à un plan d'expériences « optimal », choisi pour sa souplesse d'utilisation, a en effet permis la sélection des expériences les plus pertinentes, représentatives du domaine étudié.

Les manipulations réalisées pour la discrétisation du facteur pH ont mis en évidence un pH optimal de précipitation propre à chaque métal et surtout une modification de cette valeur, lors de la présence simultanée de plusieurs métaux. En terme d'application industrielle, il en découle la possibilité d'une précipitation simultanée :

- *du zinc et du nickel à pH =10 (surtout si les proportions sont assez proches), car le pH de précipitation de ces métaux seuls et en mélange est très proche,*
- *du chrome avec le zinc ou le nickel, attendu que ce métal trivalent abaisse le pH de précipitation des deux cations divalents, vers 6,4, son propre pH de précipitation.*

Les essais réalisés avec l'aluminium, métal pouvant aussi être présent dans les effluents de traitement de surfaces (issu du floculant ou du dépôt métallique) montrent que le cation trivalent n'impose pas toujours son pH aux métaux divalents également en solution.

Les modèles ont été établis, pour chaque métal dans un mélange donné, à partir d'une régression linéaire, à l'aide de l'outil Matlab. Un traitement statistique montre un ajustement correct des résultats expérimentaux par les modèles, c'est-à-dire que la part de variation qu'ils expliquent est importante par rapport à celle non expliquée (indicateur R^2 fort, entre 76 % et 97% selon le métal).

L'influence et l'effet des facteurs sur le rendement de précipitation varient selon le métal dans un mélange donné. Néanmoins des constats généraux peuvent être faits. Ainsi, le pH qu'il soit couplé à la proportion ou sous forme de pH^2 est influent pour tous les mélanges testés, à l'exception du nickel dans Ni^{2+}/Cr^{3+}, dont le modèle est à priori mal adapté. Le temps seul ou couplé à la vitesse a un impact significatif sur le rendement de précipitation alors que la vitesse n'influe pas sur la qualité de la précipitation, sur la gamme de valeurs testées (300 à 1500 tours/min), sous réserve d'être suffisante, pour une bonne homogénéisation (même lors d'une variation d'un facteur 5).

En milieu industriel le temps de séjour des effluents lors de la précipitation est variable, car il existe des cuves tampon pouvant augmenter considérablement ce temps. Il sera alors intéressant d'éviter de trop grandes durées de stockage pour garantir une précipitation efficace.

Globalement, sur l'ensemble des modèles établis, plus de la moitié des effets sont négatifs, c'est-à-dire que le facteur et le rendement évoluent en sens inverse. Néanmoins, à l'exception du zinc dans le mélange Zn^{2+}/Cr^{3+}, le pH et la proportion en métaux ont des effets positifs. Ainsi, plus la part du métal dans le

mélange est conséquente, plus le rendement de précipitation est important. Ce résultat est tout à fait compréhensible, compte tenu qu'une partie de la réponse est directement liée à la quantité initiale du métal.
D'après les résultats obtenus, le temps a un impact négatif sur le rendement de précipitation, excepté pour le mélange Zn^{2+}/Cr^{3+}. En outre pour une durée de maturation de 24h, les rendements de précipitation sont inférieurs à ceux obtenus à t=0.

Nous avons effectué différentes séries d'expériences pour confirmer les résultats ayant servi à l'établissement des modèles.

Les résultats des « manipulations de répétabilité » sont cohérents avec ceux des essais permettant la construction des modèles. Des expériences supplémentaires permettent, pour les proportions testées, de valider les pH optimaux obtenus.,
La validation des modèles s'est faite avec des points du domaine mais n'ayant pas servi à sa construction. D'autres expériences viennent affiner l'influence de la proportion sur le rendement de précipitation.

Le modèle de degré deux n'est pas adapté pour le nickel dans le mélange Ni^{2+}/Cr^{3+} et pour le zinc dans Zn^{2+}/Cr^{3+}. Les autres modèles établis sont validés sur le domaine expérimental mais ne sont pas utilisables en dehors. Ce résultat était attendu, comme les modèles sont établis sur un certain domaine expérimental, défini par les bornes de variation des facteurs opératoires.

Les équations établies entre les facteurs opératoires et le rendement de précipitation permettent de connaître le pH optimal en fonction de la proportion des deux métaux en solution. Les résultats sont cohérents avec ceux des courbes de précipitation obtenues, lors des manipulations de discrétisation du pH. Ils sont aussi cohérents avec les courbes de Schlegel pour les solutions monométalliques et avec les résultats des travaux de Crawford et al.

La proportion de chacun des métaux modifie le pH optimal. Les pH optimaux diffèrent en fonction du métal, nécessitant de trouver un compromis selon l'élimination prioritaire. Néanmoins, une précipitation simultanée du chrome avec le zinc ou le nickel peut s'avérer avantageuse pour le pH de consigne et donc l'économie possible de soude. La proximité des pH (voire les difficultés de précipitation du nickel) justifie quant à elle une précipitation conjointe du zinc et du nickel.

Les résultats montrent que le chrome et le nickel d'une part et le chrome et le zinc d'autre part ont un effet positif réciproque (diminution de pH de précipitation propre de chaque métal). Lorsqu'il est en mélange avec un de ces deux métaux divalents, le chrome^{III} semble imposer son pH de précipitation, inférieur à celui des divalents. Ces métaux ont par ailleurs des pH de précipitation différents, nécessitant de faire des choix sur le pH de consigne, en fonction de l'élément à éliminer prioritairement. Les résultats confirment ce que nous avions tiré des courbes complètes de précipitation des métaux à savoir une élimination conjointe :

- *de Ni^{2+} et Cr^{3+} ainsi que de Zn^{2+} et Cr^{3+} d'une part, vu l'effet bénéfique du chrome,*
- *de Zn^{2+} et Ni^{2+} d'autre part, compte tenu de la proximité de leur pH de précipitation.*

Les essais ont été menés sur des solutions synthétiques en laboratoire, le passage à une échelle pilote est alors indispensable avant d'envisager une application en milieu industriel.

Les modèles élaborés au niveau laboratoire ont été validés à l'échelle pilote. Les pH testés au niveau pilote encadrent les pH déterminés comme optimaux à l'aide des modèles établis, pour des proportions données des deux métaux constitutifs du mélange.
Ces expériences sur le pilote sont caractérisées par des étapes de floculation et de décantation, en substitution de la centrifugation utilisée en laboratoire, dont les vitesses ont été optimisées.

Les résultats obtenus sont conformes aux rendements calculés par les modèles avec une erreur de 1 à 10%, selon les espèces métalliques et mélanges considérés. Nous pouvons ainsi considérer les modèles comme transposables au niveau pilote pour les conditions testées et pour des mélanges synthétiques.

Des essais de confirmation en laboratoire comme à l'échelle pilote sont indispensables pour valider les résultats obtenus. Les modèles en x^2 n'étant pas très concluants pour Ni^{2+} dans Ni^{2+}/Cr^{3+} et Zn^{2+} dans Zn^{2+}/Cr^{3+}, il faudra chercher un autre modèle plus adapté pour le mélange d'un divalent et d'un trivalent. Pour un mélange Ni^{2+}/Cr^{3+}, les résultats montrent par ailleurs que le pH optimal du chrome permet une élimination importante du nickel.

Il serait intéressant de s'attacher également à des mélanges trimétalliques zinc, nickel et chrome trivalent, afin de voir si les tendances obtenues pour les mélanges de deux métaux se confirment, voire pour envisager une précipitation simultanée des trois métaux.

En perspective à ces travaux, des essais à partir d'effluents industriels devront être absolument menés.
L'étude sur des solutions synthétiques était indispensable, mais le passage aux rejets industriels est inévitable, avant d'envisager une applicabilité des modèles, in situ en industrie.
La mise en œuvre est délicate compte tenu des volumes importants à manipuler, attendu que les effluents ne doivent pas être dilués (échantillon représentatif, manutention des solutions) et de la composition des effluents dont les formulations ne peuvent être connues précisément.

En outre, notre étude pourrait être étendue à d'autres métaux répandus en traitement de surfaces. Nous avons vu que l'aluminium a un comportement différent de celui du chrome, il serait intéressant d'approfondir ce résultat, en établissant des modèles pour des solution bimétalliques Zn^{2+}/Al^{3+} et Ni^{2+}/Al^{3+} voire une solution $Zn^{2+}/Ni^{2+}/Al^{3+}$. Une étude de Crawford et al montre par ailleurs que le fer trivalent en mélange avec le zinc et le nickel a un comportement similaire à celui du chrome trivalent. Il pourrait être pertinent de mener une étude sur le fer compte tenu de sa présence possible dans les effluents industriels.

Dans ce travail, nous avons cherché à améliorer l'étape de précipitation dans sa globalité. En outre, en plus de l'optimisation des facteurs opératoires, nous avons étudié une possibilité de valoriser les hydroxydes formés en laboratoire à partir des solutions synthétiques, mais aussi des boues obtenues à partir d'effluents industriels, ainsi que des boues prélevées en industries.

L'analyse structurale des échantillons de boue industrielle, respectivement récupérée en industrie et élaborée en laboratoire, a mis en évidence la présence de raies spécifiques des HDL, (composés aux propriétés uniques et pouvant être utilisés pour le piégeage de chromates), deux phases HDL [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al] servant de référence. La boue prélevée en industrie est mal cristallisée mais la synthèse en laboratoire permet un contrôle des conditions opératoires et par

conséquent l'obtention d'une boue plus cristallisée et donc des propriétés se rapprochant de celles des HDL.

Les résultats de cette phase « exploratrice » montrent la capacité de piégeage de concentrations croissantes en chromates dans des solutions synthétiques, par des HDL de référence [Zn-Ni-Cr] et [Zn-Ni-Al], mais aussi par des boues prélevées en industrie ou élaborées en laboratoire à partir d'effluents industriels. En fonction de la concentration en chromates, deux phénomènes sont mis en évidence : une adsorption du chrome trivalent en surface jusqu'à saturation des sites, suivie de l'intercalation des cations à l'intérieur de la structure. Par ailleurs, du fait du Cr^{3+}, le précurseur [Zn-Ni-Cr] donne des meilleurs résultats (en terme d'adsorption) que le HDL [Zn-Ni-Al].

Les isothermes obtenus pour les HDL [Zn-Ni-Cr]-CrO_4 et [Zn-Ni-Al]-CrO_4, c'est-à-dire deux types L successifs, mettent en évidence deux étapes d'adsorption des chromates : un phénomène de surface suivi à partir de 9,6 mmol/L et après saturation de la surface, de l'intercalation du soluté entre les feuillets des HDL. Les analyses structurales par infrarouge sont cohérentes avec ce résultat, très intéressant. Le piégeage à l'intérieur du HDL rend la désorption des chromates plus difficile que lors d'une interaction en surface. La boue montre aussi une potentialité à l'adsorption des chromates.

Les perspectives portent sur la recherche des conditions optimales en laboratoire et en milieu industriel pour l'obtention d'une boue offrant des capacités de piégeage des chromates.

Rérérences Bibliographiques

AFNOR, La qualité de l'eau Eléments majeurs Autres éléments et composés minéraux. Paris, (1999).

Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie. http//www.ademe.fr. consultation septembre (2006).

Admiraal W., Short-term toxicity of zinc to microbenthic algae and bacteria in a metal polluted stream. Water Research 33[9], 1989-1996. Angleterre, Elsevier Science Ltd. (1998).

Agence de l'eau Rhin-Meuse, Boues Industrielles Quantité et destination Synthèse 1997-2000. Agence de l'eau Rhin-Meuse (ed.). 1-9. (2002).

Altenhein-Haese C., Bischoff H., Fu L., Mao J., Marx G., Adsorption of actinides on cement compounds. Journal of Alloys and Compounds 213–214, 554–556. (1994).

Anderson R.A., Chromium as an Essential Nutriment. Regulatory Toxicology and Pharmacology 26, 35-41., Academic Press. (1997).

Arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surfaces, JO du 16 novembre 1985. (1985).

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, JO du 3 mars 1998. (1998).

Arrêté du 30 juin 2005 relatif aux installations de traitement de surfaces soumises à autorisation au titre de la rubrique 2565 de la nomenclature des installations classées. (2006).

Banks M.K., Schwab A.P., Henderson C., Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants. Chemosphere , 1-10., Elsevier. (2005).

Beaudry J. P., Traitement des eaux. Edition du Griffon d'Argile. 100-120. (1984).

Bejoy N. "Hydrotalcite The Clay that Cures." Resonance. 57-61. (2001).

Benoist D. et al, Plans d'expériences : construction et analyse. Tec et Doc. Paris, 2-700. (1994).

Béranger G. et Mazille H., Revêtements et Traitements de surface. Approche technologique. M1426, 1-15., Techniques de l'Ingénieur. (2005).

Bernhard R. et al, Plant-specific responses to zinc contamination in a semi-field lysimeter and on hydroponics. Environmental Pollution 138, 100-108., Elsevier. (2005).

Blazy P., Jdid E.A., Bersillon J.L. Décantation : aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, 1-25 (1999).

Boclair J.W., Braterman P.S., Jiang J., Lou S. and Yarberry F., Layered Double Hydroxide Stability. 2. Formation of Cr(III)-Containing Layered Double Hydroxides Directly from Solution. Chem.Mater. 11, 303-307., American Chemical Society. (1999).

Boeglin J-C., Analyse des eaux résiduaires - Mesure de la pollution. P4200[généralités sur la pollution industrielle], 1-25., Techniques de l'Ingénieur. (1997).

Boeglin J-C., Lutte contre la pollution de l'eau. Inventaire des traitements. G1250, 1-10., Techniques de l'Ingénieur. (1999).

Boeglin J-C., Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure. G1210, 1-12., Techniques de l'Ingénieur. (1999).

Boeglin J-C., L'eau et l'industrie. G1100, 1-4., Techniques de l'Ingénieur. (2001).

Boeglin J-C., Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. G1271, 1-18., Techniques de l'Ingénieur. (2002).

Boeglin J-C., Traitements et destinations finales des boues résiduaires. Techniques de l'Ingénieur (ed.). (2005).

Boniou A. et Le Ber D., Traitement et revêtement des métaux Une sous-traitance de proximité qui s'adapte aux défis environnementaux. Le 4 Pages des statistiques industrielles n°211, 1-4.(2005).

Bourgois J., Debray B., Laforest V., Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets. G2070, 1-19., Techniques de l'Ingénieur. (2000).

Brantner K.A. et Cichon E.J., Heavy métals removal : Comparison of Alternative precipitation processes. 43-50 (1981)

Bryan, C.R.; Wang, Yifeng; Xu, Huifang; Braterman, Paul S.; Gao, Huizhen, As, Se, and Re sorption by Mg-Al layered double hydroxides, Materials Research Society Symposium Proceedings (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI) (2003) 757, 671-676.

Chambre de Commerce et d'industrie de Paris,
http://www.environnement.ccip.fr, consultation septembre 2006.

Charlot, G., Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions, masson (ed.). Paris, 1-413.

Carpani, TMT 15 pour la séparation des métaux lourds, Degusa AG, Francfort, Lyon. (1998).

Cervantes C. et al, Interactions of chromium with microorganisms and plants. FEMS Microbiology Reviews 25, 335-347.(2001).

Commission Européenne, Integrated Pollution Prevention and Control Draft Reference Document on Best Aivalable Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics Final Dratf .135-143.(2006).

Corma A., Palomares A.E, and Marquez F. "Simultaneous catalytic removal of SOx and NOx with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FFC units." Journal of Catalysis 170.1. 140-49.(1997).

Crawford R., Mainwaring D. et Harding I., Adsorption and coprecipitation of multiple heavy metals ions onto the hydrated oxides of iron and chromium. Langmuir 9, 3050-3056., American Chemical Society. (1993).

Crawford R., Mainwaring D. and Harding I., I. Adsorption and coprecipitation of heavy metals from ammoniacal solutions using hydrous metal oxides. Colloids and surfaces 126, 167-179.(1997).

Crepaldi E.L., Pavan P.C., and Valim J.B. "Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides." Journal of the Brazilian Chemical Society Feb. 2000: 64-70.

Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds Situation actuelle et perspectives de développement. Tribune de l'eau 561/1, 3-15., INIST CNRS. (1993).

Czysz W., Technologie des eaux résiduaires-production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires. Paris, (1990)

Dictionnaire Encyclopédique de l'environnement, Actu-Environnement http://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition.php

DRIRE, Le bilan de l'environnement industriel en Rhône-Alpes. (2002).

Das N.N., et al. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr^{4+}-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr^{4+} substitution in the layer. Journal of Colloid and Interface Science 2004a: 1-8.

Das N.N.; Konar J.; Mohanta M.K.; Srivastava S.C. (2004b) Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr4+-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides : effect of Zr4+ substitution in the layer. Journal of Colloid and Interface Science, 270, 1-8

De Roy A., et al. "Anionic clays : trends in pillaring chemistry." In : M.L.Ocelli and H.E.Robson (Editors), Synthesis of microporous materials, Expanded Clays and Other Microporous Solids 1992: 108-70. hydrotalcite-like compounds. Microporous Materials, 10, 67–84.

Degrémont, Le mémento Technique de l'eau. Lavoisier Tec et Doc, 9ème édition. 1-591. (1989).

Depège C. "Synthèse Et Caractérisation De Nouveaux Catalyseurs De Type Hydroxydes Doubles Lamellaires." Diss. Université Blaise Pascal, 1-149 (1995).

Dictionnaire Encyclopédique de l'environnement, http://www.emploi-environnement.com, consultation septembre 2006

Ding, Y.; Alpay, E., Equilibria and kinetics of CO2 adsorption on hydrotalcite adsorbent, Chem. Engin. Sci. (2000) 55(17), 3461-3474.

Dirilgen N. et F.D., Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their conbined toxicity. Ecotoxicology and Environmental Safety 53, 397-403., Elsevier. (2002).

Dousova, B.; Machovic, V.; Kolousek, D.; Kovanda, F.; Dornicak, V., Sorption of As(V) Species from Aqueous Systems, Water, Air, and Soil Pollution (2003) 149 (1-4), 251-267.

Droesbecke F.S., Plans d'expériences -Application à l'entreprise. (1997)

ENSMSE, 4ème Conférence Internationale sur le Chromage : Osons le chrome – Tome 1 . Ecole Nationale Supérieure des Mines, St-Eienne - France, pas de numérotation (2004a)

ENSMSE, 4ème Conférence Internationale sur le Chromage : Osons le chrome – Tome 2. Ecole Nationale Supérieure des Mines, St-Etienne France, pas de numérotation (2004b)

Eriksson L. et al, Design of Experiments Principles and Applications. Umetrics Academy, Suède, (2000)

Erven C.A., Alternatives to the Use of Sodium Dimethyldithiocarbamate for the Removal of Dissolved Heavy Metals from Wastewater. Metal Finishing 99[11], 8-19., Elsevier Science. (2001).

Fendorf S.E., Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma 67, 55-71., Elsevier. (1994).

Forano C., Hibino T., Taviot-Gueho C., Leroux F., Layered Double Hydroxides (Chapitre 13.1.), in Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science), Editor: Bergaya, F. , Theng, B. K. G. , Lagaly, G., Publisher: Elsevier Science Publishing Company, 2006

Forano C., Environmental Remediation Involving Layered Double Hydroxides. Clays surfaces. Ed. Wypych F. 2005.

Gambelli F. et al, Ateliers de Traitement de Surface et Prévention des Risques Technologiques. Guide de classement dans la nomenclature des installations classées. 3-64., Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Ineris et Inspecttion des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement. (2004).

Gigandet M.P. et Thiery L., Chromatation. [m1558], techniques de l'Ingénieur. (2004).

Giles C.H., Mac Evan T.H., Nakhwa S.N., Smith D., Journal of the Chemical Society, 3873, (1960).

Giotta L., Agostiano A., Italiano F., Milano F., Trotta M., Heavy metal ion influence on the photosynthetic growth of Rhodobacter sphaeroides, Chemosphere, 62, 9, 1490-1499., Elsevier. (2005).

Giulietti M., Seckler M.M., Derenzo S. and Re M.I.Cekinski E., Industrial crystallization and precipitation from solutions : state of the technique. Brazilian Journal of Chemical Engineering 18[4], 423-440.(2001).

Goldstone M.E., Kirk P.W.W. and Lester J.N., The behaviour of heavy metals during wastewater treatment I. Cadmium, chromium and copper. Science of the Total Environment, 95, 233-252 (1990a)

Gomez S., Villar C., Bonetto C., Zinc toxicity in the fish Cnesterodon decemmacultus in the Parana River and Rio de la Plata Estuary. Environmental Pollution 99, 159-165., Elsevier. (1999).

Grady, Tony L., Hess, Thomas, McWhinney, Hylton G.,The use of oxide thin films in the remediation of aqueous wastes containing hazardous metal ions, Proceedings - NOBCChE (1995), 22 115-20.

Guillais J-C., Traitements de surface. Aspects économiques et perspectives. [M1422], 1-5., techniques de l'Ingénieur. (1999).

Génin J-M.R., et al. "Thermodynamic equilibria in aqueous suspensions of synthetic and natural Fe(II)-Fe(III) green rusts : occurences of the mineral in Hydromorphic Soils." Environmental Science Technology 1998: 1058.

Hartinger L., Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry. Finishing Publications LTD, UK, (1994)

Helbert C., La méthodologie des plans d'expériences. Axe Décision et Optimisation des Proccessus Industriels. 2-77.(2004).

Herkovits J., Perez-Coll C.S., Herkovits F.D., Evaluation of Nickel-Zinc Interactions by Means of Bioassays with Amphibian Embryos. Ecotoxicology and Environmental Safety 45, 266-273., Academic Press. (2000).

Houri B., et al. "Removal of chromate ions from water by anionic clays." Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 96.3 (1999): 455-63.

IPPC, Directive 96/61 EC du Conseil du 24 septembre 1996 relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution. (1996)

Inacio J., et al. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. Applied Clay Science 255-64 (2001).

Inacio J. Adsorption par les acides anioniques [Mg-Al] Et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques Intervenant dans l'environnement. Diss. Université Blaise Pascal, 1-232 (2005).

Janssen C.R. et al, Environmental risk assesment of metals : tools for incorporating bioavalibility. Environment International 28, 793-800., Elsevier. (2003).

Kamal M. et al., Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants. Environment International 29, 1029-1039., Elsevier. (2003).

Kang M.J., Rhee S.W., Moon H., Neck V., Fanghaenel T., Sorption of MO^{4-} (M = Tc, Re) on Mg/Al layered double hydroxide by anion exchange, Radiochim. Acta (1996) 75(3), 169-173.

Kannan S., et al. "Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites." Journal of Materials Science 1995: 1462-68.

Kanojia R.K. et al, Chromium induced teratogenecity in female rat. Toxicology Letters 89, 207-213., Elsevier. (1996).

Kim B.M. et Amodeo P.A., Calcium Sulfide Process for Treatment of Metal-containing Wastes. Environmental Progress, 2, 175-180 (1983)

Koller E., Traitement des pollutions industrielles. l'usine nouvelle, 115-166 (2004).

Kovanda F., Kovacsova E., and Kolousek D. "Removal of anions from solution by calcined hydrotalcite and regeneration of used sorbent in repeated calcination-rehydration-anion exchange

Ku Young. et Peters R.W., The effect of complexing agents on the precipitation and removal of copper and nickel from solution. Particulate Science and Technology, 6, 441-466 (1988)

Lacourcelle L., Traité de Galvanotechnique. Galva conseil édition, 1-569 (1996).

Laforest V., Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix de procédés de valorisation des effluents Application aux ateliers de traitement de surface. 1-276., INSA de Lyon et ENSM.SE. (1999).

Laforest V., Rapport final PIPSI année 2. ENSM.SE. 1-36 (2005).

Lanteri P., Précision et exactitude. 11ème MIEC - 21ème JIEC. 28-29.Antrans. (2005).

Larousse, Bibliorom Larousse 2.0. Microsoft/Larousse-Bordas/Havas Interactive. (1996).

Lazaridis N.K. et Asouhidou D.D, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO_3 hydrotalcite . Water Research 37 (12), 2875-2882., Elsevier. (2003).

LC Système, produits et procédés pour le traitement de surface, compte-rendu d'analyse de rejets de SFTS (2003)

Lehmann, M., Zouboulis, A.I., Matis K.A., Removal of metal ions from dilute aqueous solutions: a comparative study of inorganic sorbent materials, Chemosphere (1999), 39(6), 881-892.

Lorthiois M., Richard G., Sutter B., Guide d'analyse des eaux de rejets de traitements de surface. Cetim (ed)., (1990)

Lyonnaise des eaux, Mémento de l'exploitant de l'eau et de l'assainissement (1986).

MINEFI, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, http://www.industrie.gouv.fr/portail/secteurs/index_som.html, avril 2002, consultation septembre 2006.

MINEFI, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie (Sessi - Service des études et des statistiques industrielles), La protection de l'environnement dans l'industrie. In: L'industrie en France 2005-2006, pp. 11-12 (2005).

MINEFI, Ministère de l'Économie, des Finances et de l'Industrie, formulaires spéciaux : TGAP - DIS, réceptions de déchets dans les installations de stockage et d'élimination des déchets industriels. (2006).

Manuila A. et al, Dictionnaire français de médecine et de biologie. Paris, Masson. (1981).

Martin K.J. et Pinnavaia T.J. "Layered double hydroxides as supported anionic reagents. Halide-ion reactivity in zinc chromium hexahydroxide halide hydrates [Zn2Cr(OH)6X.nH2O] (X=Cl, I)." Journal of the American Chemical Society 1986: 541-42.

Marx, G.; Altenhein-Haese, C.; Bischoff, H.; Engelhardt, J.; Feldmaier, F., Investigations into speciation; sorption and corrosion of actinides in systems of high ionic strength, J. Radioanal. Nucl. Chem. (1995) 194(1), 95-105.

Matlock M.M., Henke K.R., Atwood D.A. et Robertson D., Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc Trimercaptotriazine (TMT) compounds. Water Research, 35, 3649-3655 (2001)

Matlock M.M., Henke K.R. et Atwood D.A., Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs. Journal of Hazardous Materials, 92, 129-142 (2002)

Miyata S. "Anion-Exchange properties oh hydrotalcite-like compounds." Clays and clay minerals 32.4 (1983): 305-11.

Miyata S., Taketomi M., Kojima T., Tanizaki S., Hashimoto A., Kamishiro K., Eguchi M., Suzuki, Agents for removal of selenium ion and arsenic ion from water and their usage, Satoru. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (2000), 5 pp.

Molas J. et Baran S., Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants (Hordeum vulgare L.). Geoderma 122, 247-255., Elsevier. (2004).

Montgomery, Design and analysis of experiments. New York. John Wiley & Sons (ed) (1996).

Navarro A. et Blanchard J.M, L'eau et l'environnement. INSA Lyon, (1982).

ncagr, http://www.ncagr.com/agronomi/hflyer.htm, révision octobre 2005, consultation septembre 2006.

Newman A.C.D. "Chemistry of clays and vlay minerals." Wiley-Interscience Publication, New York 1987.

O'Neill G.A., Novak J.W., Martin E.S. (Aluminum Co. of America, USA), Method for removing arsenic or selenium from an aqueous solution containing a substantial background of another contaminant, U.S. 1-10. (1990).

OIML, Spectromètres d'absorption atomique pour la mesure des polluants métalliques dans l'eau. édition de l'OIML, Paris. (1991).

OIML, Spectromètres à émission atomique de plasma couplé inductivement pour le mesurage des polluants métalliques dans l'eau. édition de l'OIML. Paris, (1995).

Okada K., Kaneda A., Kameshima, Yasumori A., Acidic and basic gas adsorption properties in composites of layered double hydroxide/aluminosilicate xerogels, Mater. Res. Bull. (2002) 37, 209-219.

Olguin, M.T., Bosch, P., Acosta, D. and Bulbulian, S., 131I- sorption by thermally treated hydrotalcites, Clays Clay Miner. 1998, 46, 567.

Ordif, les boues d'épuration http://www.ordif.com/indicateurs/boues_STEP.htm (2004).

Ordonnance n° 2000-914 du 18 septembre 2000 relative à la partie Législative du code de l'environnement - Livre V : Prévention des pollutions, des risques et des nuisances Titre I et Titre IV, JO du 21 septembre 2000. (2000).

Peters R.W. et Ku Young, Effect of tartrate, a weak complexing agent, on the removal of heavy metals by sulfide and hydroxide precipitation. Particulate Science and Technology, 6, 421-439 (1988)

Pettine M. et Capri S., Digestion treatment and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments-a review. Analytica Chimica Acta 540, 231-238., Elsevier. (2005).

Pichard A., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Chrome et ses dérivés. 1-80.(2005a).

Pichard A., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Zinc et ses dérivés. 1-69., Ineris. (2005b).
Pichard A., Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Nickel et ses dérivés. 1-70.(2006).

Portalez C., colloque ORDIFF boues de STEP. Ile de France. 1-8 (2003)

Pourbaix M., Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier Villars. 1-626. (1963).

Quantin D., Traitements de surface des métaux. Galvanisation à chaud. [M1534], 1-27., techniques de l'Ingénieur. (1993).

Ramade F., Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. (1993)

Rhee S.W., Kang M.J., Kim, H., Moon C.H., Removal of aquatic chromate ion involving rehydration reaction of calcined layered double hydroxide (Mg-Al-CO3), Environ. Technol. (1997) 18(2), 231-236

Rigaud J., Traitements de surfaces. Epuration des eaux. 1-287.Lyon, SITS. (1998).

Rives V., Layered double hydroxides : present and future, Nova Science Publishers, New York (2001).

Rousselot I., Taviot-Gueho C., Leroux F., Leone P., Palvadeau P., Besse J-P., 2002. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl.2H_2O$ (M^{3+} : Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} and Sc^{3+}) by X-ray Powder Diffraction. Journal of Solid State Chemistry, 167, 137-144.

Roustan M., Pharamond J-C. and Line A., Agitataion mélange : concepts théoriques de base. Techniques de l'Ingénieur, 1-22 (2002)

SATS, Formation à la maîtrise de l'environnement dans les ateliers de traitements de surface. édition du SATS. 3-324.(1999a).

SATS, Les métiers. Paris, édition du SATS. (1999b).

SATS, Etude technico-économique réalisée par le SATS auprès de ses sous-traitants utilisateurs de chrome hexavalent. édition du SATS. 1-6. (2004).

SESSI, Enquête annuelle d'entreprise 2004. 285A - Traitement et revêtement des métaux. 1-14.(2004).

SFTS, http://www.sfts.fr/fr/prestation_complete.htm, consultation septembre (2006).

Sanchez-Camazano M., Sanchez Martin M.J., Water Air Soil Pollut. (1994) 74, 19-28

Serrano J., Bertin V., Bulbulian S., Elution of 235U fission products through a calcined hydrotalcite-packed column, J. Radioanal. Nucl. Chem. (2002) 254 (1), 91-94.
Shanker Arun K. et al, Chromium toxicity. Environment International 31, 739-753., Elsevier. (2005).

Siala A. Boufi S.,Amar R.B. et Salah A.B., Traitements d'effluents issus de l'industrie de la pêche par un procédé de coagulation/floculation. Revue des sciences de l'eau 17[3], 355-372.(2004).

Sivakumar S. et Subbhuraam C.V., Toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to the earthworm Eisenia fetida. Ecotoxicology and Environmental Safety 62, 93-98., Elsevier. (2004).

Skoog, Chimie Analytique. Broché. Ed. De Boeck. 870. (1997).

Smit C.E. et Van Gestel C.A.M., Comparison of the toxicity of zinc for the springtail Folsomia candida in artificially contaminated and polluted field soils. Applied Sol Ecology 3, 127-136., Elsevier. (1996).

Tatangelo A., Laforest V., Mokbel I., Helbert C., Bourgois J., Collet-Gonnet C., Predictive model and designs of experiments for metals co-precipitation, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and clean Technology - Rewas 2004 Madrid. II. Gaballah I.; Mishra B.; Solozabal R.; Tanaka M. (ed.) (septembre 2004), 1373-1382.

Tarasov, K. A., O'Hare D., Isupov, V. P., Solid-State Chelation of Metal Ions by Ethylenediaminetetraacetate Intercalated in a Layered Double Hydroxide, Inorganic Chemistry (2003), 42(6), 1919-1927.

Tardif V., Précipitation de phases hydroxydes doubles lamelllaires à base de zinc et de nickel et piégeage du chromeVI - Master recherche «Sciences de l'Environnement Industriel & Urbain(SEIU) ». 1-38.Clermont-Ferrand, Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR CNRS 6002). (2006).

Terry P.A., Characterization of Cr ion exchange with hydrotalcite. Chemosphère, 57, 541-546. (2004).

Thomas L., Contrôle DRIRE inopiné réalisé pour STFS. SGS Multilab (ed.). 1-9.(2004).

U.S Department of Health and Human Services - Public Health Service, Annual Report on Carcinogens. 11, 1-4.(2005).

http://www.utc.fr/~farges/gbm_et_qualite/outils/ishikawa.htm, 15 février 2000, consultation septembre 2006

Vaccari A. Clays and catalysis : a promising future. Applied Clay Science 14 (1999): 161-98.---. Hydrotalcite-type anionic clays (layer double hydroxides) as precursors of both catalysts and catalyst supports. Advances in Science and Technology (Faenza, Italy) 16 (1999): 571-84.

Velu S., et al. "New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr4+ in the layers." Chem.Commun. 1997: 2107-08.

Villa M.V., Sanchez-Martin M.J., and Sanchez-Camazano M. "Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water." J.Environ.Sci Health 1999: 509-25.

Wang S.L., Hseu R.J., Chang R.R., Chiang P.N., Chen J.H., Tzou Y.M (2006) Adsorption and thermal desorption of Cr(VI) on Li/Al layered double hydroxide. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 277, 8–14

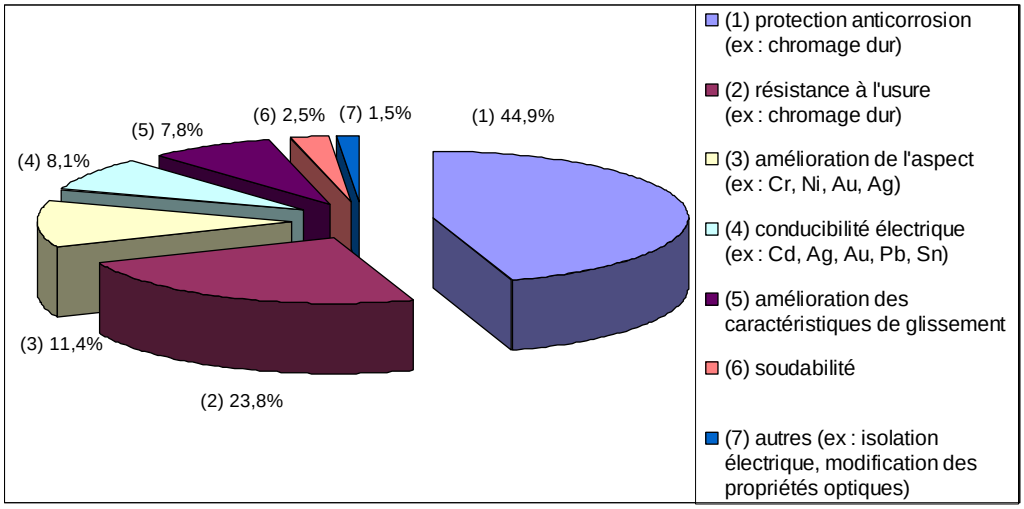
Wegert D. et S.K., De nouveaux produits utilisés dans le traitement des eaux : le POC et le TMT 15. société Degussa AG (ed.). 52-54.(2002).

http//fr.wikipedia.fr, dernière modification le 29 avril 2006, consultation juillet 2006

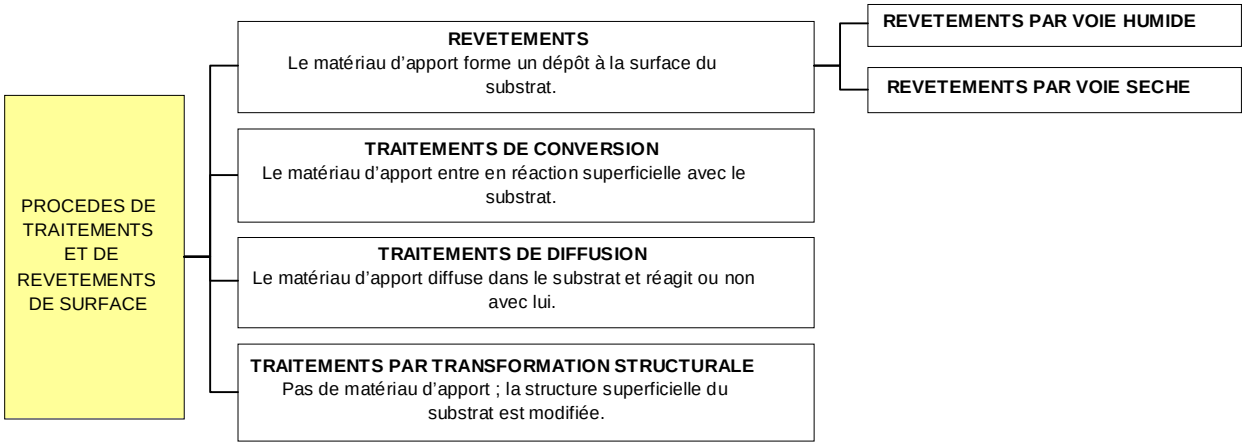
Annexes

Liste non exhaustive des différentes fonctions du traitement de surfaces [Guillais J-C., 1999], [SATS, 1999a]

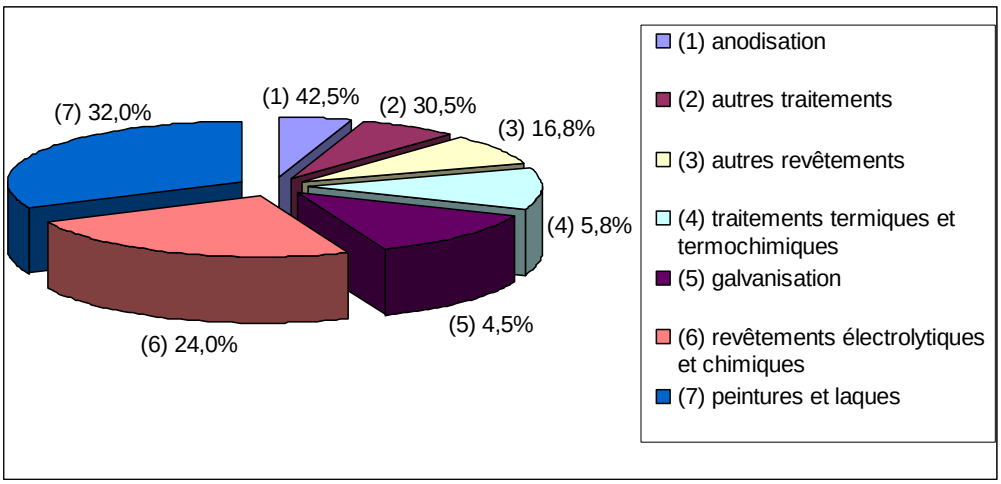
Augmentation de la fiabilité et de la durée de vie d'un produit	lutte contre la corrosion lutte contre l'usure amélioration de la tenue en fatigue
Maîtrise des performances d'une pièce	résistance à la corrosion propriétés mécaniques conductibilité (ou isolation) électrique conductibilité (ou isolation) thermique Soudabilité isolation aux rayonnements caractéristiques optiques de la pièce
Amélioration de l'aspect externe d'un objet	rugosité couleur brillance réflectivité anti-reflets



Répartition du chiffre d'affaires par fonctions d'utilisation
[Rigaud J., 1998], [SATS, 1999a]



Les procédés de traitement et de revêtement de surfaces
[Béranger G. et al, 2005], [SATS, 1999a], [SATS, 1999b].



Répartition du chiffre d'affaires par type de traitements, en 2003
[Boniou A. et al, 2005]

I) Dépollution catalytique par les HDL

1) Propriétés catalytiques des HDL utilisés en environnement

Le traitement des pollutions organiques par des procédés de catalyse est une solution alternative à des technologies classiques d'incinération des composés organiques toxiques ou dangereux comme les pesticides ou les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).
Or les hydrotalcites peuvent trouver une application en chimie verte en tant que catalyseurs ou supports de catalyseurs pour de nombreux procédés de transformation plus propre [Vaccari A., 1999] comme les réactions d'hydrogénation, d'oxydation partielle ou les procédés des oxydes d'azote et de soufre. La catalyse basique est d'ailleurs historiquement la première utilisation desHDL
Les travaux réalisés montrent que les HDL peuvent être de bons composés pour une dépollution catalytique et les applications possibles concernent la dégradation des polluants organiques (carbone organiques volatils ou COV) et le traitement des eaux. Les travaux de Bahranowski et al. sont un exemple d'application en oxydation totale ; ils concernent la combustion catalytique du toluène et de l'éthanol par [Zn-Cr], [Cu-Cr] et [Cu-Al] [Bahranowski K., 1999]. Quant à l'oxydation partielle, les applications portent sur les phénols du fait de leur haute toxicité [Forano C., 2005].

2) Décomposition catalytique des NOx et des SOx

Les oxydes d'azote NOx et de soufre SOx, deux polluants atmosphériques importants peuvent avoir un triple impact sur l'environnement : destruction stratosphérique de la couche d'ozone, formation de pluies acides et de gaz à effet de serre (NO_2 a un effet 300 fois supérieur à celui du CO_2). Les activités humaines tant agricoles qu'industrielles contribuent à l'augmentation de ces deux polluants.

Il se dessine ainsi un enjeu environnemental important avec le développement de techniques de décomposition catalytique et de réduction catalytique sélective (recours à un réducteur).
Différents catalyseurs ont été étudiés pour éliminer les oxydes d'azote comme des zéolites, des oxydes purs et mixtes.
Dans ce contexte, des travaux se développent sur le potentiel catalytique d'oxydes mixtes obtenus par calcination d'hydrotalcites et composés apparentés [Kannan S., 1995].

Différents systèmes ont été étudiés pour la décomposition catalytique de NO, NO_2 et SOx, parmi lesquels [Mg-Co] pour les oxydes d'azote [Qian Min Zeng Hua C., 1997] et [Cu-Mg-Al] pour les oxydes de soufre et d'azote [Corma A., 1994], [Shannon A., 1996].
Le point fort de ce matériel par rapport à d'autres catalyseurs, type zéolite est sa capacité à redistribuer les sites actifs de cuivre du catalyseur, sans destruction de la structure du matériel, garantissant un comportement catalytique convenable avec le temps.

Afin de trouver le meilleur catalyseur possible dans une optique de développement économique, il est nécessaire d'en améliorer les caractéristiques en termes de stabilité, de temps de vie et d'activité. Concrètement, l'amélioration de la composition chimique des oxydes concerne les propriétés d'adsorption et les sites actifs du catalyseur [Forano C., 2005].

3) Réduction catalytique sélective des oxydes d'azote et de soufre

La Réduction Catalytique Sélective (RCS) de N_2O a été plus étudiée que la décomposition catalytique. Nous pouvons ainsi citer la RCS des oxydes d'azote par de l'ammoniaque, catalysée par un HDL [Mg-Al] où Mg^{2+} est remplacé par Fe2+ et Al3+ par V3+. Le taux de conversion de NO en N2 est alors de plus de 85 % [Carja G., 2002].

Les émissions anthropiques d'oxydes de soufre sont nombreuses et des technologies appropriées doivent être mises en œuvre pour chaque type. Des HDL calcinés ou non peuvent être utilisés pour purifier les gaz contenant des oxydes de soufre. Les travaux de Corma et al montrent que [Cu-Mg-Al] est efficace pour l'élimination de SOx [Corma A., 1994], mais surtout cette structure permet aussi l'élimination simultanée des NOx et des SOx [Corma A., 1997], [Forano C., 2005].

4) Décomposition photocatalytique par les HDL

La dépollution photochimique apparaît comme une solution alternative à la dégradation chimique pour des applications en épuration des eaux ou en contrôle des polluants de l'air. Ce procédé permet l'obtention de résidus inorganiques non dangereux après dégradation des composés organiques à traiter. Ses performances peuvent être améliorées en jouant sur les propriétés du HDL, en termes de composition chimique et de propriétés hydrophiles notamment [Forano C., 2005].

II) Elimination des polluants organiques par des procédés d'échange/adsorption

1) Adsorption des molécules organiques

Depuis plusieurs années, des travaux se développent autour de l'intercalation d'anions organiques de type carboxylate, sulfonate, phosphonate, sulfate par des HDL. Les interactions entre ces ions et les ions hydroxylés sont basées sur des liaisons hydrogènes fortes.

Devant l'intérêt des HDL pour une application environnementale, des études sur les propriétés d'échange anionique à la surface solide/liquide ont été à nouveau menées, ces dernières années. Il s'agit pour l'essentiel de tester ces propriétés sur une large gamme de concentrations de l'anion adsorbé, dont des valeurs très faibles. En effet l'utilisation des HDL pour des problématiques environnementales revêt tout son intérêt pour des concentrations traces en polluants, par rapport aux aspects réglementaires.
Ces travaux expérimentaux vont permettre d'une part de distinguer les procédés en surface et en volume et d'autre part de quantifier le rendement des sites de surface d'échange. Il est possible d'évaluer les capacités d'adsorption des HDL et d'en caractériser le type.

2) Elimination des pesticides et composés organiques apparentés

L'agriculture moderne s'inscrit dans une optique de production à laquelle il faut associer entre autre, le recours à des pesticides pouvant provoquer une pollution du sol et du sous-sol et de l'eau souterraine. De surcroît, l'adsorption est un phénomène important, déterminant le devenir des pesticides dans le sol. Les travaux sur l'adsorption de ces polluants comme l'herbicide MCPA, le Mecoprop et l'Imazamox sur des argiles cationiques sont nombreux. Ces molécules ont des fonctions ionisables du type OH, $-CO_2H$, $-SO_3H$ qui par dissociation acide forment des espèces anioniques très solubles dans l'eau.

Les HDL, de part leur surface à la fois hydrophile et positive sont des adsorbants puissants pour la sorption des pesticides organiques cationiques et hautement polaires. Les caractéristiques d'adsorption de l'herbicide MPCA (effet de charge des feuillets, nature de l'anion compensateur, pH et morphologie de l'adsorbant) ont été particulièrement étudiées [Forano C., 2005].
L'adsorption se fait par un mécanisme d'échange anionique en deux étapes : en surface puis au niveau interlamellaire. Il faut par ailleurs souligner que la sorption de pesticides hydrophobes et non chargés de type atrazine est beaucoup plus faible [Forano C., 2005].

3) Adsorption de substances humiques

L'humus, fraction organique la plus importante du sol montre une solubilité importante dans l'eau. Avec des métaux lourds ou des polluants organiques, les substances humiques forment des complexes stables et solubles dans l'eau. La présence de l'humus pose ainsi un problème pour l'industrie de l'eau et les procédés de purification. Les HDL, du fait de leur caractère hydrophile et de leur charge opposée apparaissent comme des matériaux très intéressants pour

l'adsorption des substances humiques. Les matériaux élaborés sont souvent du type : [Mg-Al] et [Cu-Al] [Forano C., 2005].

4) Adsorption par des argiles piliers

Les oligosaccharides cycliques, que sont les cyclodextrines présentent une structure en forme d'anneau, permettant la micro-encapsulation de composés organiques volatiles ou toxiques. Or des travaux montrent que ces cyclodextrines peuvent s'intercaler dans des structures HDL. Il résulte de cette association une structure fonctionnelle avec des caractéristiques d'adsorption spécifiques [Zhao H., 1998]. Ainsi l'adsorption de BTX par des HDL de type [Mg3-Al-NO3] quasi inexistante, devient très importante si cet HDL est associé à une cyclodextrine [Forano C., 2005].

5) Elimination des teintures

Les HDL peuvent aussi trouver leurs applications pour l'adsorption de substances de teinture. En effet les résidus de teinture bien que non toxiques, peuvent former des complexes stables avec les métaux comme le chrome, entraînant des conséquences néfastes pour la vie aquatique dans les rivières. Ils peuvent aussi être responsables d'une augmentation du COD total dans les effluents [Robinson T., 2001].
De plus, la persistance de couleur dans les eaux traitées empêchent leur réutilisation. Face à ces enjeux importants, les HDL ont montré leur capacité d'adsorption tant pour éliminer la couleur que les teintures elles-mêmes [Lazaridis N.K., 2003], [Orthman J., 2003].

6) Adsorption par des organoargiles

Les interfeuillets des structures HDL montrent des caractéristiques hydrophiles, du fait de la quantité importante de molécules d'eau et de groupes hydroxyles. Ces propriétés sont défavorables à l'adsorption et à l'intercalation de molécules non chargées ou hydrophobes.

Par ailleurs, des solutions aqueuses colloïdales de micelles de molécules amphiphiles (agents de surface) montrent des capacités d'adsorption importantes pour des polluants organiques non ioniques et apolaires, pertinentes pour une application en environnement. Or il existe des possibilités d'assemblage des feuillets hydroxylés de la structure hôte minérale avec les têtes polaires négatives des couches d'agents de surface. Il en résulte la formation d'un domaine interlamellaire organique et la création d'un milieu hydrophobe entre les feuillets et à la surface des particules.

Cette association est responsable de la formation d'organoargiles. La modification de l'hydrophylie des HDL offre de nouvelles propriétés pour l'adsorption des polluants, en plus des applications potentielles pour l'élimination des agents de surface en solution aqueuse. Ainsi les propriétés hydrophobes induites par l'intercalation d'agents de surface dans les HDL, rend possible le piégeage de molécules organiques anioniques et hydrophobes, comme certains pesticides [Villa M.V., 1999].

Il faut souligner que pour certains pesticides polaires comme l'Imazamox, l'adsorption sur des organo-HDL est plus importante que sur des équivalents naturels ou des minéraux organiques [Forano C., 2005].

7) Adsorption par des HDL calcinés

Avant d'aborder l'adsorption par des matériaux HDL calcinés, il apparaît nécessaire de présenter succinctement les étapes de la calcination-reconstruction d'un tel composé.

La décomposition thermale des hydrotalcites et composés apparentés se fait en trois étapes :

- Déshydratation à une température <200°C, de molécules faiblement liées, en conservant la structure lamellaire.
- Déshydroxylation de la structure et décomposition simultanément des anions interlamellaires (200°C et 500°C). Les oxydes mixtes amorphes qui en résultent ont des propriétés de porosité et de surface augmentées.
- Cristallisation d'oxydes de spinelles parfaitement bien définis MO ou $M^{II}M^{III}_2O_4$ à une température > 500°C.

Les phases oxydes amorphes intermédiaires de l'étape 2, peuvent au contact d'anions en solution, redonner la structure HDL originale. Ce procédé de calcination/reconstruction bien connu [Hibino T., 2000] peut être appliqué pour les anions en solution aqueuse. Concrètement sous la régénération du matériau anionique original, les anions sont incorporés dans l'espace interlamellaire, en compensation de la charge positive des feuillets. Les HDL doivent être soumis à des reconstructions complètes pour être utilisés, comme c'est le cas de [Zn-Al] et [Ni-Al] car il s'agit à la fois de sorption physique et chimique.

Il semblerait que les phases calcinées aient des capacités d'adsorption supérieures aux HDL non calcinés selon les résultats de travaux sur la capture de téréphthalate et benzoate sur une structure [Mg-Al-CO3] [Cardoso L.P., 2003], [Crepaldi E.L., 2002].

Les feuillets des HDL peuvent être constitués d'une grande variété de cations métalliques divalents et trivalents, répartis de façon homogène au niveau atomique. Ces caractéristiques et leur faible stabilité thermique permettent la formation d'oxydes mixtes de composition chimique variable et possédant une grande surface d'échange [Forano C., 2005].

III) Elimination des polluants inorganiques par des procédés d'échange/adsorption

Les propriétés d'échanges anioniques des HDL ont été étudiées afin de caractériser clairement leurs propriétés d'adsorption sous des conditions d'interface solide/liquide variables. Des éléments, comme l'effet de la composition du sorbant, la concentration de l'adsorbé, celle en protons, le rapport solide/liquide et enfin les anions compétitifs de l'adsorption sont considérés. Il en résulte que la capacité d'adsorption est profondément affectée par la nature du contre-ion des feuillets du HDL. Ulibarri et al ont mis en

évidence un effet du type d'anion interlamellaire et de la cristallinité des minéraux sur les capacités d'adsorption [Forano C., 2005].
Nous allons aborder quelques applications des HDL calcinés en environnement.

1) Elimination des oxoanions

Parmi les oxoanions, les espèces contenant du phosphate sont, du fait de leurs conséquences sur la pollution de l'eau, les plus étudiés en vue de leur adsorption sur des HDL [Forano C., 2005].

2) Elimination de déchets nucléaires

Le traitement des déchets nucléaires consiste communément à l'immobilisation des composés dangereux dans des matrices cimentaires. En tant que produits d'altération de ciment et de verres basaltiques, les hydrotalcites et composés apparentés ainsi que l'hydrocalumite sont tout indiquées pour jouer le rôle de matériaux « barrière » pour les déchets nucléaires. Ces composés ont été étudiés pour leur capacité d'adsorption des actinides[40] . Des hydrotalcites du type [Mg-Al-NO_3] et [Mg-Al-CO_3] ont aussi fait l'objet de travaux pour la sorption de l'iode sous forme anionique [Forano C., 2005].

En outre, il est intéressant d'élaborer des matériaux avec une haute capacité d'adsorption comme les HDL et leurs phases calcinées, dans l'optique d'améliorer la fiabilité des systèmes d'enfouissement pour la rétention des déchets nucléaires sur de longues périodes de temps. Les HDL et leurs phases calcinées peuvent ainsi être utilisés pour l'échange d'anions et l'adsorption d'ions en solution, pour retirer des déchets radioactifs des éléments comme Tc, Re et Mo[41], présents sous forme anionique [Forano C., 2005].

3) Adsorption des gaz à effet de serre

Les phases HDL calcinées ont un caractère basique unique et fort, permettant une récupération des gaz acides par des courants de gaz chauds. Or la récupération du CO_2 et des SOx issus des émissions gazeuses des centrales électriques est considérée comme la première étape dans la réduction des émissions de carbone total et d' oxydes sulfuriques. De nombreuses publications décrivent alors l'utilisation d'hydrotalcites calcinées et en particulier le système [Mg-Al-O] pour l'adsorption des deux gaz à effet de serre pré-cités mais aussi l'élimination du soufre élément, présent dans les produits de pétrole raffinés (diesel, kérosène) [Forano C., 2005]. Par ailleurs, $Mg_3(AlOH)_9$, $2H_2O$, le HDL le plus basique, a une importante capacité de piégeage avec l'adsorption possible de plus de 10 mL de CO_2 par gramme de composé [Forano C., 2005]. Des applications sont envisageables pour les Sox comme pour le CO_2, au niveau des procédés industriels existants, où le CO_2 une fois récupéré à haute température peut être stocké, avant d'être utilisé dans des procédés catalytiques comme le réformage du méthane asséché [Forano C., 2005].

[40] Élément chimique radioactif, naturel ou artificiel, de numéro atomique compris entre 89 et 103.
Th : thorium, U : uranium, Np : nepturium, Pu : plutonium, Am : Américium
[41] Technétium, rhénium, molybdène

Conditions opératoires									
Echantillon	Paramètres				Données expérimentales				
	pH	proportion Ni	vitesse (trs/min)	temps (h)	Temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
Ni1.1	10	100	300	0	**06:37**	**Ni III**	**7,86**	**10,10**	**0,891**
Ni1.2	10	100	300	0	**06:37**	**Ni III**	**7,86**	**10,10**	**0,891**
Ni1.3	10	100	300	0	**06:00**	**Ni III**	**7,93**	**10,05**	**0,877**
Ni2.1	9,2	100	300	0	**06:00**	**Ni III**	**7,93**	**9,24**	**0,877**
Ni2.2	9,2	100	300	0	**06:15**	**Ni III**	**7,99**	**9,26**	**0,878**
Ni2.3	9,2	100	300	0	**06:15**	**Ni III**	**7,99**	**9,21**	**0,878**

Solution utilisée

	Concentration en métal (ppm)		
	Zn	Ni	Cr
Ni IIII	**2,73**	**557**	**0,01**

métal à l'état de traces

Plan de base

A	B	C	D	DU
-1	-1	-1	-1	0,574
1	-1	-1	-1	0,792
-1	0	-1	-1	0,580
-0,25	1	-1	-1	0,619
1	1	-1	-1	0,607
-1	-1	1	-1	0,607
0,25	-1	1	-1	0,619
1	0	1	-1	0,580
-1	1	1	-1	0,792
1	1	1	-1	0,574
-1	-1	-1	1	0,680
1	-1	-1	1	0,614
0,25	0	-1	1	0,639
-1	1	-1	1	0,903
1	1	-1	1	0,647
-1	-1	1	1	0,574
1	-1	1	1	0,792
-1	0	1	1	0,580
-0,25	1	1	1	0,619
1	1	1	1	0,607

correspondance entre valeurs codées et décodées

Facteur	niveau	correspondance
pH		variable selon le mélange
proportion	-1	0 %
	-0,5	25 %
	0	50 %
	0,5	75 %
	1	100 %
vitesse	-1	300 tours/min
	1	1500 tours/min
temps	-1	0 h
	1	24 h

Plan modifié

A	B	C	D	dU	pH	proportion	V	Tps
-1	-1	-1	-1	0,574	-1	0	-1	-1
1	-1	-1	-1	0,792	1	0	-1	-1
-1	**0,5**	**-1**	**-1**		**-1**	**75**	**-1**	**-1**
-0,25	1	-1	-1	0,619	-0,25	100	-1	-1
0	**0**	**-1**	**-1**		**0**	**50**	**-1**	**-1**
1	1	-1	-1	0,607	1	100	-1	-1
-1	-1	1	-1	0,607	-1	0	1	-1
0,25	-1	1	-1	0,619	0,25	0	1	-1
1	**-0,5**	**1**	**-1**		**1**	**25**	**1**	**-1**
-1	1	1	-1	0,792	-1	100	1	-1
0	**0**	**1**	**-1**		**0**	**50**	**1**	**-1**
1	1	1	-1	0,574	1	100	1	-1
-1	-1	-1	1	0,680	-1	0	-1	1
1	-1	-1	1	0,614	1	0	-1	1
0,25	**-0,5**	**-1**	**1**		**0,25**	**25**	**-1**	**1**
-1	1	-1	1	0,903	-1	100	-1	1
0	**0**	**-1**	**1**		**0**	**50**	**-1**	**1**
1	1	-1	1	0,647	1	100	-1	1
-1	-1	1	1	0,574	-1	0	1	1
1	-1	1	1	0,792	1	0	1	1
-1	**0,5**	**1**	**1**		**-1**	**75**	**1**	**1**
-0,25	1	1	1	0,619	-0,25	100	1	1
1	1	1	1	0,607	1	100	1	1
0	**0**	**1**	**1**		0	**50**	**1**	**1**

	Concentration en métal (ppm)									Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation	
	initiale			finale (analyse 1)			finale (analyse 2)						
Echantillon	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Cr	Zn	Cr
A1	0,4	0,1	628,0	0,2	0,1	230,0					398,0		0,63
A1	0,4	0,1	628,0	0,2	0,1	240,0	0,3	0,1	147,0		388,0		0,62
A2	0,4	0,1	628,0	455,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,7		627,3		1,00
A2	0,4	0,1	628,0	0,9	0,0	0,0					628,0		1,00
A3	0,4	0,1	628,0	0,1	0,1	221,0					407,0		0,65
A3	0,4	0,1	628,0	0,1	0,1	238,0	0,1	0,1	212,0		390,0		0,62
A4	0,4	0,1	628,0	0,1	0,0	4,6					623,4		0,99
A4	0,4	0,1	628,0	0,1	0,0	0,6	0,1	0,0	3,5		627,4		1,00
A5	577,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	405,0	0,0	0,0	172,0		0,30	
A5	577,0	0,0	0,0	426,0	0,0	0,0				151,0		0,26	
A6 (2)	577,0	0,0	0,0	88,0	0,0	0,0	96,6	0,1	0,0	489,0		0,85	
A6	577,0	0,0	0,0	90,4	0,1	0,0				486,6		0,84	
A6	577,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	93,8	0,0	0,0	483,2		0,84	
A6I	577,0	0,0	0,0	91,5	0,0	0,0	96,4	0,0	0,0	485,5		0,84	
A7	572,0	0,0	0,1	568,0	0,0	0,1	564,0	0,0	0,1	8,0		0,01	
A7	572,0	0,0	0,1	555,0	0,0	0,1	559,0	0,0	0,1	13,0		0,02	
A8	577,0	0,0	0,0	139,0	0,0	0,0				438,0		0,76	
A8I	577,0	0,0	0,0	144,0	0,0	0,0				433,0		0,75	
A8	577,0	0,0	0,0	79,5	0,0	0,0				497,5		0,86	
A8II	577,0	0,0	0,0	77,9	0,0	0,0				499,1		0,86	
A9	429,1	0,0	157,1	1,5	0,0	2,5				427,7	154,6	1,00	0,98
A9	429,1	0,0	157,1	1,5	0,0	2,7				427,6	154,3	1,00	0,98
A10	286,2	0,0	314,0	0,2	0,0	3,3				286,0	310,8	1,00	0,99
A10I	286,2	0,0	314,0	1,0	0,0	3,9				285,2	310,1	1,00	0,99
A11	286,2	0,0	314,0	0,8	0,0	15,1				285,5	298,9	1,00	0,95
A11	286,2	0,0	314,0	3,7	0,0	14,9				282,5	299,1	0,99	0,95
A12	143,1	0,0	469,5	1,3	0,0	2,8				141,8	466,7	0,99	0,99
A12	143,1	0,0	469,5	0,3	0,0	1,3				142,8	468,2	1,00	1,00
A13	0,3	0,1	554,0	0,1	0,0	200,0					354,0		0,64
A13	0,3	0,1	554,0	0,1	0,0	212,0					342,0		0,62
A13	0,3	0,1	554,0	0,1	0,0	225,0					329,0		0,59

Conditions opératoires										
Echantillon	Paramètres					données expérimentales				
	pH	proportions		vitesse (tours/min)	temps (h)	temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
		Zn	Cr							
A1	5.6	0	100	300	0	29:35	Cr I	2,88	5,61	1,963
A1	5.6	0	100	300	0	29:35	Cr I	2,88	5,61	1,963
A2	7.2	0	100	300	0	15:07	Cr I	2,96	7,28	2,457
A2	7.2	0	100	300	0	15:07	Cr I	2,96	7,28	2,457
A3	5.6	0	100	1500	0	28:10	Cr I	2,89	5,60	1,898
A3	5.6	0	100	1500	0	28:10	Cr I	2,89	5,60	1,898
A4	6.6	0	100	1500	0	20:00	Cr I	2,88	6,62	2,338
A4	6.6	0	100	1500	0	20:00	Cr I	2,88	6,62	2,338
A5	6.2	100	0	300	0	0:51	Zn I	5,71	6,25	0,015
A5	6.2	100	0	300	0	0:51	Zn I	5,71	6,25	0,015
A6	7.2	100	0	300	0	5:02	Zn I	5,89	7,21	0,67
A6	7.2	100	0	300	0	5:02	Zn I	5,89	7,21	0,67
A6	7.2	100	0	300	0	4:55	Zn I	6,68	7,21	0,673
A6I	7.2	100	0	300	0	4:55	Zn I	6,68	7,21	0,673
A7	5.6	100	0	1500	0	1;05	Zn II	5,27	5,71	0,01
A7	5.6	100	0	1500	0	1;05	Zn II	5,27	5,71	0,01
A8	7.2	100	0	1500	0	8:15	Zn I	6,76	7,20	0,576
A8I	7.2	100	0	1500	0	8:15	Zn I	6,76	7,20	0,576
A8	7.2	100	0	1500	0	4:55	Zn I	6,62	7,20	0,679
A8II	7.2	100	0	1500	0	4:55	Zn I	6,62	7,20	0,679
A9	5.6	75	0	300	0	11:13	Zn II + Cr I	3,38	6,63	1,212
A9	5.6	75	0	300	0	11:13	Zn II + Cr I	3,38	6,63	1,212
A10	6.4	50	0	300	0	10:47	Zn II + Cr I	3,11	6,48	1,557
A10	6.4	50	0	300	0	10:47	Zn II + Cr I	3,11	6,48	1,557
A11	6.4	50	0	1500	0	13:33	Zn II + Cr I	3,08	6,41	1,559
A11	6.4	50	0	1500	0	13:33	Zn II + Cr I	3,08	6,41	1,559
A12	7.2	25	0	1500	0	16:03	Zn II + Cr II	3,11	7,21	2,06
A12	7.2	25	0	1500	0	16:03	Zn II + Cr II	3,11	7,21	2,06
A13	5.6	0	0	300	24	12:42	Cr IV	3,16	5,62	1,192
A13	5.6	0	0	300	24	12:42	Cr IV	3,16	5,62	1,192
A13	5.6	0	0	300	24	12:42	Cr IV	3,16	5,62	1,192

	Concentration en métal (ppm)									Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation	
	initiale			finale (analyse 1)			finale (analyse 2)						
Echantillon	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Cr	Zn	Cr
A14	0,3	0,1	554,0	0,0	0,6	121,0					433,0		0,78
A14	0,3	0,1	554,0	0,1	0,1	162,0					392,0		0,71
A14	0,3	0,1	554,0	0,0	0,1	189,0					365,0		0,66
A15	0,3	0,1	554,0	0,1	0,0	227,0					327,0		0,59
A15	0,3	0,1	554,0	0,1	0,0	225,0					329,0		0,59
A15	0,3	0,1	554,0	0,1	0,1	222,0					332,0		0,60
A15	0,3	0,1	554,0	0,1	0,1	236,0					318,0		0,57
A16	0,3	0,1	554,0	0,0	0,2	5,7					548,3		0,99
A16	0,3	0,1	554,0	0,1	12,2	5,0					549,0		0,99
A16	0,3	0,1	554,0	0,1	0,0	119,0					435,0		0,79
A17													
A17													
A18	577,0	0,4	0,0	87,7	0,2	0,0				489,3		0,85	
A18	577,0	0,4	0,0	85,1	0,1	0,0				491,9		0,85	
A19													
A19													
A20	577,0	0,4	0,0	73,8	0,5	0,0				503,2		0,87	0,00
A20	577,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,7	0,1	0,0	0,8	577,0		1,00	0,00
A20	577,0	0,4	0,0	73,1	0,4	0,0				503,9		0,87	0,00
A21	429,0	0,0	156,6	26,0	0,0	5,5				403,0	151,1	0,94	0,96
A21	429,0	0,0	156,6	25,6	0,0	5,6				403,4	150,9	0,94	0,96
A22	296,1	0,1	277,0	0,9	0,0	0,2				295,3	276,8	1,00	1,00
A22	296,1	0,1	277,0	1,6	0,0	0,6				294,5	276,4	0,99	1,00
A22	296,1	0,1	277,0	0,7	0,0	0,1				295,4	276,9	1,00	1,00
A23	296,1	0,1	277,0	0,6	0,3	0,9				295,5	276,1	1,00	1,00
A23	296,1	0,1	277,0	0,2	0,0	0,9				295,9	276,1	1,00	1,00
A23	296,1	0,1	277,0	0,0	3,0	0,2				296,1	276,8	1,00	1,00
A24	148,2	0,1	415,5	1,3	0,0	2,7				146,9	412,8	0,99	0,99
A24	148,2	0,1	415,5	0,0	3,0	0,3				148,2	415,2	1,00	1,00
A24	148,2	0,1	415,5	1,7	0,0	3,1				146,5	412,4	0,99	0,99
A24	148,2	0,1	415,5	0,2	1,9	0,3				148,0	415,2	1,00	1,00

Conditions opératoires										
Echantillon	Paramètres					données expérimentales				
	pH	proportions		vitesse (tours/min)	temps	temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
		Zn	Cr							
A14	7.2	0	100	300	24	4:31	Cr IV	3,13	6,45	1,471
A14	7.2	0	100	300	24	4:31	Cr IV	3,13	6,45	1,471
A14	7.2	0	100	300	24	4:31	Cr IV	3,13	6,45	1,471
A15	5.6	0	100	1500	24	15:36	Cr IV	2,88	5,60	1,13
A15	5.6	0	100	1500	24	15:36	Cr IV	2,88	5,60	1,13
A15	5.6	0	100	1500	24	15:36	Cr IV	2,88	5,60	1,13
A15	5.6	0	100	1500	24	15:36	Cr IV	2,88	5,60	1,13
A16	7.2	0	100	1500	24	10:05	Cr IV	2,88	7,35	1,457
A16	7.2	0	100	1500	24	10:05	Cr IV	2,88	7,35	1,457
A16	7.2	0	100	1500	24	10:05	Cr IV	2,88	7,35	1,457
A17	5.6	100	0	300	24					
A17	5.6	100	0	300	24					
A18	7.2	100	0	300	24	5:42	Zn IV	6,69	7,21	1,003
A18	7.2	100	0	300	24	5:42	Zn IV	6,69	7,21	1,003
A19	6.2	100	0	1500	24					
A19	6.2	100	0	1500	24					
A20	7.2	100	0	1500	24	5:42	Zn IV	6,71	7,21	0,963
A20	7.2	100	0	1500	24	5:42	Zn IV	6,71	7,21	0,963
A20	7.2	100	0	1500	24	5:42	Zn IV	6,71	7,21	0,963
A21	5.6	75	0	1500	24	10:35	Zn II + Cr II	3,42	5,60	1,165
A21	5.6	75	0	1500	24	10:35	Zn II + Cr II	3,42	5,60	1,165
A22	6.4	50	0	300	24	9:54	Zn V + Cr IV	3,60	6,44	1,081
A22	6.4	50	0	300	24	9:54	Zn V + Cr IV	3,60	6,44	1,081
A22	6.4	50	0	300	24	9:54	Zn V + Cr IV	3,60	6,44	1,081
A23	6.4	50	0	1500	24	12:06	Zn V + Cr IV	3,62	6,42	1,096
A23	6.4	50	0	1500	24	12:06	Zn V + Cr IV	3,62	6,42	1,096
A23	6.4	50	0	1500	24	12:06	Zn V + Cr IV	3,62	6,42	1,096
A24	6.6	25	0	300	24	9:24	Zn V + Cr IV	3,46	6,72	1,299
A24	6.6	25	0	300	24	9:24	Zn V + Cr IV	3,46	6,72	1,299
A24	6.6	25	0	300	24	9:24	Zn V + Cr IV	3,46	6,72	1,299
A24	6.6	25	0	300	24	9:24	Zn V + Cr IV	3,46	6,72	1,299

	Concentration en métal (ppm)									Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation	
	initiale			finale (analyse 1)			finale (analyse 2)						
Echantillon	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Zn	Ni
B1	3,1	586,0	0,0	0,1	23,1	0,0					562,9		0,96
B1(2)	3,1	586,0	0,0	0,1	23,4	0,0					562,6		0,96
B2	3,1	586,0	0,0	0,0	0,1	0,0					586,0		1,00
B2	3,1	586,0	0,0	0,0	0,1	0,0					585,9		1,00
B3	3,1	586,0	0,0	0,1	14,3	0,0					571,7		0,98
B3	3,1	586,0	0,0	0,2	13,2	0,0					572,8		0,98
B4	3,1	586,0	0,0	0,0	0,2	0,0					585,8		1,00
B4	3,1	586,0	0,0	0,0	0,2	0,0					585,8		1,00
B5	577,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0				576,7		1,00	
B5	577,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0				576,7		1,00	
B6	577,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0				574,7		1,00	
B6	577,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,0				574,9		1,00	
B7I	577,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0				572,7		0,99	
B7I	577,0	0,0	0,0	3,6	0,1	0,0				573,4		0,99	
B7	577,0	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0				575,7		1,00	
B7II	577,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0				575,5		1,00	
B8	577,0	0,0	0,0	1,9	0,0	0,0				575,1		1,00	
B8	577,0	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0				575,4		1,00	
B8I	577,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0				576,6		1,00	
B8I	577,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0				576,5		1,00	
B9	433,5	146,5	0,0	0,3	0,4	0,0				433,3	146,1	1,00	1,00
B9	433,5	146,5	0,0	0,3	0,5	0,0				433,2	146,0	1,00	1,00
B10	290,1	293,0	0,0	0,2	0,3	0,0				289,9	292,8	1,00	1,00
B10	290,1	293,0	0,0	0,2	0,2	0,0				289,9	292,8	1,00	1,00
B11	205,1	293,0	0,0	0,1	0,1	0,0				205,0	292,9	1,00	1,00
B11	205,1	293,0	0,0	0,1	0,1	0,0				205,0	292,9	1,00	1,00
B12	146,6	439,5	0,0	0,0	0,1	0,0				146,6	439,4	1,00	1,00
B12	146,6	439,5	0,0	0,1	0,1	0,0				146,5	439,4	1,00	1,00
B13	2,7	557,0	0,0	0,4	51,2	0,0				2,3	505,8	0,85	0,91
B13	2,7	557,0	0,0	0,3	50,5	0,0				2,4	506,5	0,88	0,91

Conditions opératoires										
Echantillon	Paramètres					données expérimentales				
	pH	proportions		vitesse (tours/min)	temps	temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
		Zn	Ni							
B1	9.2	0	100	300	0	5:35	Ni I	7,69	9,30	0,856
B1(2)	9.2	0	100	300	0	5:35	Ni I	7,69	9,30	0,856
B2	10.8	0	100	300	0	9:14	Ni I	7,45	10,81	0,961
B2	10.8	0	100	300	0	9:14	Ni I	7,45	10,81	0,961
B3	9.2	0	100	1500	0	7:23	Ni I	6,90	9,25	0,86
B3	9.2	0	100	1500	0	7:23	Ni I	6,90	9,25	0,86
B4	10.2	0	100	1500	0	8:04	Ni I	7,20	10,25	0,909
B4	10.2	0	100	1500	0	8:04	Ni I	7,20	10,25	0,909
B5	9.8	100	0	300	0	7:31	Zn I	6,69	9,90	0,908
B5	9.8	100	0	300	0	7:31	Zn I	6,69	9,90	0,908
B6	10.8	100	0	300	0	10:05	Zn I	6,70	10,82	0,907
B6	10.8	100	0	300	0	10:05	Zn I	6,70	10,82	0,907
B7I	9.2	100	0	1500	0	6:41	Zn I	6,56	9,36	0,806
B7I	9.2	100	0	1500	0	6:41	Zn I	6,56	9,36	0,806
B7	9.2	100	0	1500	0	5:13	Zn I	6,78	9,47	0,809
B7II	9.2	100	0	1500	0	5:13	Zn I	6,78	9,47	0,809
B8	10.8	100	0	1500	0	10:23	Zn I	6,71	10,81	0,913
B81	10.8	100	0	1500	0	10:23	Zn I	6,71	10,81	0,913
B8I	10.8	100	0	1500	0	10:13	Zn I	6,95	10,80	0,887
B8I	10.8	100	0	1500	0	10:13	Zn I	6,95	10,80	0,887
B9	9.2	75	25	300	0	7:35	Zn I + Ni I	6,64	9,21	8,878
B9	9.2	75	25	300	0	7:35	Zn I + Ni I	6,64	9,21	8,878
B10	10	50	50	300	0	7:59	Zn I + Ni I	6,74	10,07	0,949
B10	10	50	50	300	0	7:59	Zn I + Ni I	6,74	10,07	0,949
B11	10	50	50	1500	0	8:39	Zn I + Ni I	6,74	10,00	0,934
B11	10	50	50	1500	0	8:39	Zn I + Ni I	6,74	10,00	0,934
B12	10.8	25	75	1500	0	9:46	Zn I + Ni I	6,92	10,80	1,001
B12	10.8	25	75	1500	0	9:46	Zn I + Ni I	6,92	10,80	1,001
B13	9.2	0	100	300	24	5:31	Ni III	7,01	9,36	0,874
B13	9.2	0	100	300	24	5:31	Ni III	7,01	9,36	0,874

	Concentration en métal (ppm)									Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation	
	initiale			finale (analyse 1)			finale (analyse 2)						
Echantillon	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Zn	Ni
B14	2,7	557,0	0,0	0,1	13,1	0,0				2,6	543,9	0,95	0,98
B14	2,7	557,0	0,0	0,1	12,9	0,0				2,7	544,1	0,97	0,98
B15	2,7	557,0	0,0	0,4	79,2	0,1				2,3	477,8	0,86	0,86
B15	2,7	557,0	0,0	0,4	70,4	0,0				2,3	486,6	0,85	0,87
B16	2,7	557,0	0,0	0,3	71,3	0,0				2,4	485,7	0,88	0,87
B16B	2,7	557,0	0,0	1,7	3,1	0,0	0,4	67,3	0,0	2,3	489,7	0,86	0,88
B17	580,0	0,1	0,0	20,8	0,4	0,0				559,2		0,96	
B17	580,0	0,1	0,0	21,6	0,4	0,0				558,4		0,96	
B18	580,0	0,1	0,0	10,6	0,1	0,1				569,4		0,98	
B18	580,0	0,1	0,0	11,1	0,2	0,0				568,9		0,98	
B19	577,0	0,0	0,0	15,7	0,0	0,0				561,3		0,97	
B19	577,0	0,0	0,0	18,7	0,0	0,0				558,3		0,97	
B20	572,0	0,0	0,1	18,9	0,0	0,0	20,4	0,0	0,0	553,1		0,97	
B20	572,0	0,0	0,1	9,3	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	562,7		0,98	
B21	433,3	137,0	0,0	8,1	3,8	0,0	9,4	3,8	0,0	425,2	133,2	0,98	0,97
B21	433,3	137,0	0,0	3,7	2,9	0,2	4,1	2,7	0,2	429,7	134,1	0,99	0,98
B22	291,4	278,6	0,0	0,5	78,3	0,0	0,5	65,7	0,0	290,9	200,3	1,00	0,72
B22	291,4	278,6	0,0	1,7	1,6	0,0	2,4	1,8	0,0	289,6	277,0	0,99	0,99
B23	291,4	278,6	0,0	3,8	3,7	0,0	4,4	3,7	0,0	287,5	274,9	0,99	0,99
B23	291,4	278,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	291,4	278,5	1,00	1,00
B24	146,0	410,3	0,0	1,0	1,7	0,1	1,1	1,5	0,1	145,0	408,6	0,99	1,00
B24	146,0	410,3	0,0	0,4	0,5	0,0	0,4	0,5	0,0	145,7	409,8	1,00	1,00

Echantillon	Paramètres					données expérimentales				
	pH	proportions		vitesse (tours/min)	temps	temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
		Zn	Ni							
B14	10.8	0	100	300	24	8:48	Ni III	7,54	10,82	0,946
B14	10.8	0	100	300	24	8:48	Ni III	7,54	10,82	0,946
B15	9.2	0	100	1500	24	5:12	Ni III	7,84	9,25	0,837
B15	9.2	0	100	1500	24	5:12	Ni III	7,84	9,25	0,837
B16	10.8	0	100	1500	24	5:12	Ni III	7,92	9,25	0,835
B16B	10.8	0	100	1500	24	5:12	Ni III	7,92	9,25	0,835
B17	9.2	100	0	300	24	6:22	Zn III	6,73	9,42	0,815
B17	9.2	100	0	300	24	6:22	Zn III	6,73	9,42	0,815
B18	10.8	100	0	300	24	9:46	Zn III	6,69	10,81	0,879
B18	10.8	100	0	300	24	9:46	Zn III	6,69	10,81	0,879
B19	9.8	100	0	1500	24	7:54	Zn I	5,95	9,86	0,814
B19	9.8	100	0	1500	24	7:54	Zn I	5,95	9,86	0,814
B20	10.8	100	0	1500	24	12:18	Zn II	5,60	10,80	0,926
B20	10.8	100	0	1500	24	12:18	Zn II	5,60	10,80	0,926
B21	9.2	75	25	1500	24	30:31	Zn IV + Ni IV	6,73	10,07	0,919
B21	9.2	75	25	1500	24	30:31	Zn IV + Ni IV	6,73	10,07	0,919
B22	10	50	50	300	24		Zn III + Ni III		10,01	
B22	10	50	50	300	24		Zn III + Ni III		10,01	
B23	10	50	50	1500	24	7:16	Zn III + Ni III	6,88	10,02	0,906
B23	10	50	50	1500	24	7:16	Zn III + Ni III	6,88	10,02	0,906
B24	10.2	25	75	300	24	12:47	Zn IV + Ni IV	5,93	10,23	0,949
B24	10.2	25	75	300	24	12:47	Zn IV + Ni IV	5,93	10,23	0,749

	Concentration en métal (ppm)									Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation	
	initiale			finale (analyse 1)			finale (analyse 2)						
Echantillon	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Ni	Cr	Ni	Cr
C1													
C1													
C2	2,6	600,0	0,1	1,2	441,0	0,0				159,0		0,27	
C2	2,6	600,0	0,1	1,3	451,0	0,0				149,0		0,25	
C3													
C3													
C4	2,6	600,0	0,1	0,9	238,0	0,0	1,0	193,0	0,0	362,0		0,60	0,98
C4(2)	2,6	600,0	0,1	0,9	234,0	0,0	1,0	194,0	0,0	366,0		0,61	0,96
C4BIS	2,6	600,0	0,1	1,9	441,0	0,0				159,0		0,27	0,88
C4BIS	2,6	600,0	0,1	2,1	450,0	0,0				150,0		0,25	0,88
C5	0,4	0,1	628,0	0,1	0,0	243,0	0,0	0,0	240,0		385,0		0,61
C5	0,4	0,1	628,0	0,1	0,0	242,0	0,0	0,1	244,0		386,0		0,61
C6	0,4	0,1	628,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8		628,0		1,00
C6	0,4	0,1	628,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,8		627,2		1,00
C7	0,1	0,0	628,0	0,3	0,0	243,0	0,3	0,0	225,0		385,0		0,61
C7	0,1	0,0	628,0	0,2	0,0	242,0	0,9	0,0	224,0		386,0		0,61
C8	0,4	0,1	628,0	0,3	0,0	6,7					621,3		0,99
C8	0,4	0,1	628,0	4,0	0,1	6,8	4,2	0,0	6,2		621,3		0,99
C9	2,0	450,0	156,5	0,4	95,2	7,3	0,5	93,6	7,2	354,8	149,3	0,79	0,95
C9	2,0	450,0	156,5	0,4	95,3	7,3	0,4	94,5	7,2	354,7	149,3	0,79	0,95
C10	1,4	300,0	313,0	0,0	0,1	0,6	0,0	0,3	0,6	299,9	312,4	1,00	1,00
C10	1,4	300,0	313,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	0,1	300,0	312,8	1,00	1,00
C11	0,7	150,0	569,5	2,0	2,0	15,2	2,4	1,9	16,0	148,0	554,3	0,99	0,97
C11	0,7	150,0	569,5	4,4	1,9	15,3	5,2	1,9	16,0	148,1	554,2	0,99	0,97
C12	0,7	150,0	569,5	0,0	0,1	0,5				149,9	569,0	1,00	1,00
C12	0,7	150,0	569,5	0,0	0,1	0,2				150,0	569,3	1,00	1,00
C13													
C13													
C14	2,7	557,0	0,0	2,6	460,0	0,0	3,2	494,0	0,0	97,0		0,17	
C14	2,7	557,0	0,0	2,6	442,0	0,1	3,1	437,0	0,4	115,0		0,21	

Conditions opératoires										
Echantillon	Paramètres					données expérimentales				
	pH	proportions		vitesse (tours/min)	temps	temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
		Ni	Cr							
C1	6.2	0	100	300	0					
C1	6.2	0	100	300	0					
C2	7.2	0	100	300	0	3:04	Ni II	6,64	7,26	0,385
C2	7.2	0	100	300	0	3:04	Ni II	6,64	7,26	0,385
C3	5.6	0	100	1500	0					
C3	5.6	0	100	1500	0					
C4	7.2	0	100	1500	0	3:49	Ni II	5,61	7,22	0,538
C4(2)	7.2	0	100	1500	0	3:49	Ni II	5,61	7,22	0,538
C4BIS	7.2	0	100	1500	0	1:36	Ni II	6,83	7,26	0,114
C4BIS	7.2	0	100	1500	0	1:36	Ni II	6,83	7,26	0,114
C5	5.6	0	0	300	0	24:49	Cr I	2,89	5,60	1,756
C5	5.6	0	0	300	0	24:49	Cr I	2,89	5,60	1,756
C6	7.2	0	0	300	0	15:30	Cr I	2,93	7,22	2,48
C6	7.2	0	0	300	0	15:30	Cr I	2,93	7,22	2,48
C7	5.6	0	0	1500	0	24:30	Cr II	2,92	5,60	1,815
C7	5.6	0	0	1500	0	24:30	Cr II	2,92	5,60	1,815
C8	6.6	0	0	1500	0	18:34	Cr I	2,91	6,60	2,296
C8	6.6	0	0	1500	0	18:34	Cr I	2,91	6,60	2,296
C9	5.6	0	75	300	0	10:10	Ni II + Cr II	3,33	5,60	1,003
C9	5.6	0	75	300	0	10:10	Ni II + Cr II	3,33	5,60	1,003
C10	6.4	0	50	300	0	13:24	Ni II + Cr II	3,58	6,63	2,645
C10	6.4	0	50	300	0	13:24	Ni II + Cr II	3,58	6,63	2,645
C11	6.4	0	25	1500	0	10:50	Ni II + Cr II	3,11	6,40	1,5
C11	6.4	0	25	1500	0	10:50	Ni II + Cr II	3,11	6,40	1,5
C12	7.2	0	25	1500	0	13:57	Ni II + Cr II	2,97	7,23	2,071
C12	7.2	0	25	1500	0	13:57	Ni II + Cr II	2,97	7,23	2,071
C13	5.6	0	100	300	24					
C13	5.6	0	100	300	24					
C14	7.2	0	100	300	24	0	Ni III	7,94	7,94	0
C14	7.2	0	100	300	24	0	Ni III	7,94	7,94	0

	Concentration en métal (ppm)									Réduction = concentration précipitée (ppm)		Rendement de précipitation	
	initiale			finale (analyse 1)			finale (analyse 2)						
Echantillon	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Zn	Ni	Cr	Ni	Cr	Ni	Cr
C1													
C1													
C2	2,6	600,0	0,1	1,2	441,0	0,0				159,0		0,27	
C2	2,6	600,0	0,1	1,3	451,0	0,0				149,0		0,25	
C3													
C3													
C4	2,6	600,0	0,1	0,9	238,0	0,0	1,0	193,0	0,0	362,0		0,60	0,98
C4(2)	2,6	600,0	0,1	0,9	234,0	0,0	1,0	194,0	0,0	366,0		0,61	0,96
C4BIS	2,6	600,0	0,1	1,9	441,0	0,0				159,0		0,27	0,88
C4BIS	2,6	600,0	0,1	2,1	450,0	0,0				150,0		0,25	0,88
C5	0,4	0,1	628,0	0,1	0,0	243,0	0,0	0,0	240,0		385,0		0,61
C5	0,4	0,1	628,0	0,1	0,0	242,0	0,0	0,1	244,0		386,0		0,61
C6	0,4	0,1	628,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8		628,0		1,00
C6	0,4	0,1	628,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,8		627,2		1,00
C7	0,1	0,0	628,0	0,3	0,0	243,0	0,3	0,0	225,0		385,0		0,61
C7	0,1	0,0	628,0	0,2	0,0	242,0	0,9	0,0	224,0		386,0		0,61
C8	0,4	0,1	628,0	0,3	0,0	6,7					621,3		0,99
C8	0,4	0,1	628,0	4,0	0,1	6,8	4,2	0,0	6,2		621,3		0,99
C9	2,0	450,0	156,5	0,4	95,2	7,3	0,5	93,6	7,2	354,8	149,3	0,79	0,95

Conditions opératoires										
Echantillon	Paramètres					données expérimentales				
	pH	proportions		vitesse (tours/min)	temps	temps (min : s)	solution métallique	pH initial	pH final	volume NaOH (mL)
		Ni	Cr							
C15	6.2	0	100	1500	24					
C15	6.2	0	100	1500	24					
C16	7.2	100	0	1500	24	0	Ni IV	7,59	7,59	0
C16	7.2	100	0	1500	24	0	Ni IV	7,59	7,59	0
C17	5.6	0	0	300	24	11:55	Cr IV	3,15	5,60	1,047
C17	5.6	0	0	300	24	11:55	Cr IV	3,15	5,60	1,047
C17	5.6	0	0	300	24	11:55	Cr IV	3,15	5,60	1,047
C18	7.2	0	0	300	24	12:42	Cr IV	3,17	7,55	1,509
C18	7.2	0	0	300	24	12:42	Cr IV	3,17	7,55	1,509
C19	5.6	0	0	1500	24	13:33	Cr IV	2,88	5,60	1,292
C19	5.6	0	0	1500	24	13:33	Cr IV	2,88	5,60	1,292
C19	5.6	0	0	1500	24	13:33	Cr IV	2,88	5,60	1,292
C20	7.2	0	0	1500	24	14:23	Cr IV	3,17	7,49	1,509
C20	7.2	0	0	1500	24	14:23	Cr IV	3,17	7,49	1,509
C20	7.2	0	0	1500	24	14:23	Cr IV	3,17	7,49	1,509
C21	5.6	0	75	1500	24	18:02	Ni V + Cr IV	3,99	5,59	0,567
C21	5.6	0	75	1500	24	18:02	Ni V + Cr IV	3,99	5,59	0,567
C22	6.4	0	50	1500	24	15:27	Ni V + Cr IV	3,65	6,41	1,376
C22	6.4	0	50	1500	24	15:27	Ni V + Cr IV	3,65	6,41	1,376
C22	6.4	0	50	1500	24	15:27	Ni V + Cr IV	3,65	6,41	1,376
C23	6.4	0	25	300	24	11:00	Ni V + Cr IV	3,56	6,41	1,799
C23	6.4	0	25	300	24	11:00	Ni V + Cr IV	3,56	6,41	1,799
C24	6.6	0	25	300	24	12:52	Ni V + Cr IV	3,51	6,62	1,493
C24	6.6	0	25	300	24	12:52	Ni V + Cr IV	3,51	6,62	1,493

Solutions utilisées

	Concentration en métal (ppm)		
	Zn	Ni	Cr
Zn I	**577,00**	**0,02**	**0,01**
Zn II	**572,00**	**0,02**	**0,06**
Zn III	**580,00**	**0,09**	**0,01**
Zn IV	**577,00**	**0,35**	**0,01**
Zn V	**592,00**	**0,10**	**0,02**
Ni I	**3,13**	**586,00**	**0,01**
Ni II	**2,62**	**600,00**	**0,05**
Ni IIII	**2,73**	**557,00**	**0,01**
Ni IV	**2,28**	**547,00**	**0,01**
Ni V	**0,09**	**615,00**	**0,03**
Cr I	**0,44**	**0,06**	**628,00**
Cr II	**0,12**	**0,03**	**626,00**
Cr IV	**0,26**	**0,14**	**554,00**

métal à l'état de traces

rendement de précipitation

pas de manipulation

	Mélange Zn-Cr		Mélange Zn-Ni		Mélange Ni-Cr		Mélange Ni-Cr (sans	
	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
normal	0,059	0,064	0,052	0,054	0,728	0,590		
atmosphère inerte *	0,229	0,165	0,053	0,363	1,427	0,984	0,458	0,274

	Test Student							
	Mélange Zn_Cr		Mélange Zn_Ni		Mélange Ni-Cr		Mélange Ni-Cr (sans	
	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
p-value	0,226	0,812	0,474	0,304	0,367	0,349	0,876	0,811

	Test Fisher							
	Mélange Zn_Cr		Mélange Zn_Ni		Mélange Ni-Cr		Mélange Ni-Cr (sans	
	Zn (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)	Ni (ppm)	Cr (ppm)
p-value	0,010	0,058	0,000	0,001	0,166	0,286	0,391	0,162

Etude de la possibilité d'un phénomène de diffusion

Echantillon	Zn(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)
ICP0h' *	0,02	0,08	0,1
ICP0h *	0,01	0,03	0,03
ICP24h' *	0,01	0,37	0,21
ICP24h *	0,01	0,63	0,44
Ni/Cr final	2,33	264,36	265,62

Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	2.367	0.2959	121.6	0
Error	26	0.06328	0.002434		
Total	34	2.431			

Coefficients

Root MSE	0.04933	R-square	0.974
		R-sq(adj)	0.966

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	1.006	0.01549	64.92	0
X2	-0.09167	0.0567	-1.617	0.118
X3	-0.3583	0.07973	-4.495	0.0001276
X4	-0.002299	0.01006	-0.2286	0.8209
X5	-0.01856	0.0107	-1.734	0.09468
X6	0.4386	0.06034	7.269	1.017e-007
X7	0.2482	0.03068	8.091	1.431e-008
X8	-0.3938	0.07756	-5.077	2.745e-005
X9	-0.02789	0.009521	-2.93	0.006979

Interface statistique pour Zn dans le mélange Zn/Cr

Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	1.084	0.1354	38.3	2.998e-014
Error	32	0.1132	0.003536		
Total	40	1.197			

Coefficients

Root MSE	0.05947	R-square	0.9054
		R-sq(adj)	0.8818

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	0.9998	0.01694	59.02	0
X2	0.0191	0.03577	0.534	0.597
X3	0.02033	0.05292	0.3842	0.7034
X4	0.001944	0.01029	0.1889	0.8514
X5	0.02183	0.01055	2.069	0.04674
X6	-0.1482	0.0373	-3.974	0.000377
X7	-0.04171	0.02672	-1.561	0.1284
X8	-0.1583	0.06076	-2.606	0.0138
X9	0.001309	0.01158	0.113	0.9108

Interface statistique pour Cr dans le mélange Zn/Cr

Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	2.512	0.314	12.37	6.832e-006
Error	18	0.457	0.02539		
Total	26	2.969			

Coefficients

Root MSE	0.1593	R-square	0.8461
		R-sq(adj)	0.7776

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	0.8276	0.06702	12.35	3.176e-010
X2	0.04202	0.2289	0.1836	0.8564
X3	0.01209	0.3622	0.03339	0.9737
X4	-0.08381	0.04839	-1.732	0.1004
X5	-0.04893	0.06211	-0.7878	0.4411
X6	-0.2985	0.3104	-0.9617	0.3489
X7	-0.00747	0.06413	-0.1165	0.9086
X8	-0.2069	0.2609	-0.7929	0.4382
X9	-0.09921	0.04031	-2.461	0.02419

Interface statistique pour Ni dans le mélange Ni/Cr

Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	1.01	0.1262	77.86	1.11e-016
Error	27	0.04377	0.001621		
Total	35	1.053			

Coefficients

Root MSE	0.04026	R-square	0.9585
		R-sq(adj)	0.9461

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	1.008	0.0119	84.74	0
X2	0.02503	0.07077	0.3536	0.7264
X3	0.06599	0.1457	0.4531	0.6541
X4	-0.004659	0.006996	-0.666	0.5111
X5	-0.01743	0.007667	-2.273	0.03121
X6	-0.1582	0.06987	-2.264	0.03181
X7	-0.124	0.0188	-6.595	4.489e-007
X8	-0.03221	0.1534	-0.21	0.8353
X9	-0.02376	0.007893	-3.01	0.005601

Interface statistique pour Cr dans le mélange Ni/Cr

Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	0.003461	0.0004326	10.28	1.8e-006
Error	27	0.001136	4.207e-005		
Total	35	0.004597			

Coefficients

Root MSE	0.006486	R-square	0.7529
		R-sq(adj)	0.6797

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	0.9987	0.00205	487.1	0
X2	-0.007035	0.006214	-1.132	0.2676
X3	-0.0137	0.009014	-1.52	0.1402
X4	0.0001297	0.001233	0.1052	0.917
X5	-0.009041	0.00119	-7.595	3.609e-008
X6	0.01183	0.00626	1.89	0.06949
X7	-0.003371	0.003436	-0.9814	0.3351
X8	0.001519	0.009317	0.163	0.8717
X9	-0.0007718	0.001266	-0.6095	0.5473

Interface statistique pour Zn dans le mélange Zn/Ni

Table d'analyse de variance

Source	df	SS	MS	F	p
Regression	8	0.05285	0.006606	17.53	6.98e-008
Error	22	0.008292	0.0003769		
Total	30	0.06114			

Coefficients

Root MSE	0.01941	R-square	0.8644
		R-sq(adj)	0.8151

Paramètres estimés

Predictor	Coeff	Stdev	t-ratio	p
intercept	0.9977	0.006382	156.3	0
X2	0.01123	0.01427	0.7866	0.4399
X3	0.01903	0.02025	0.9398	0.3575
X4	-0.00561	0.004089	-1.372	0.1839
X5	-0.02028	0.003737	-5.426	1.89e-005
X6	-0.0214	0.01651	-1.297	0.2082
X7	-0.02711	0.01168	-2.32	0.02998
X8	-0.003191	0.0227	-0.1406	0.8895
X9	-0.008117	0.004109	-1.975	0.06093

Interface statistique pour Ni dans le mélange Zn/Ni

La formule permettant de passer de la forme codée à décodée est précisée en section 2
* résidus = taux de précipitation expérimental - taux de précipitation calculé par le modèle
Les résultats sont donnés par le calcul de S dans Matlab

	Zn dans Zn/Cr							
	pH codé	proportion codée en Zn	vitesse codée	temps codé	rendement de précipitation		résidus*	résidus (%)
					modèle	expérience		
1	-0,2	1	-1	1	0,21	**0,30**	0,092	9,2
2	-0,2	1	-1	1	0,21	**0,26**	0,056	5,6
3	1,0	1	-1	1	0,86	**0,85**	-0,013	1,3
4	1,0	1	-1	1	0,86	**0,84**	-0,017	1,7
5	1,0	1	-1	1	0,86	**0,84**	-0,023	2,3
6	1,0	1	-1	1	0,86	**0,84**	-0,019	1,9
7	-0,9	1	1	1	0,09	**0,01**	-0,080	8,0
8	-0,9	1	1	1	0,09	**0,02**	-0,071	7,1
9	1,0	1	1	1	0,80	**0,76**	-0,041	4,1
10	1,0	1	1	1	0,80	**0,75**	-0,050	5,0
11	1,0	1	1	1	0,80	**0,86**	0,062	6,2
12	1,0	1	1	1	0,80	**0,86**	0,065	6,5
13	0,1	0	-1	1	1,01	**1,00**	-0,012	1,2
14	0,1	0	-1	1	1,01	**1,00**	-0,014	1,4
15	0,0	0	1	1	0,96	**1,00**	0,040	4,0
16	0,0	0	1	1	0,96	**0,99**	0,030	3,0
17	1,0	-0,5	1	1	0,98	**0,99**	0,016	1,6
18	1,0	-0,5	1	1	0,98	**1,00**	0,023	2,3
19	1,0	1	-1	-1	0,84	**0,85**	0,006	0,6
20	1,0	1	-1	-1	0,84	**0,85**	0,011	1,1
21	1,0	1	1	-1	0,89	**0,87**	-0,021	2,1
22	1,0	1	1	-1	0,89	**1,00**	0,107	10,7
23	1,0	1	1	-1	0,89	**0,87**	-0,020	2,0
24	-1,0	0,5	1	-1	0,89	**0,94**	0,046	4,6
25	-1,0	0,5	1	-1	0,89	**0,94**	0,047	4,7
26	0,0	0	-1	-1	1,00	**1,00**	-0,002	0,2
27	0,0	0	-1	-1	1,00	**0,99**	-0,004	0,4
28	0,0	0	-1	-1	1,00	**1,00**	-0,001	0,1
29	0,0	0	1	-1	1,05	**1,00**	-0,052	5,2
30	0,0	0	1	-1	1,05	**1,00**	-0,051	5,1
31	0,0	0	1	-1	1,05	**1,00**	-0,050	5,0
32	0,4	-0,5	-1	-1	0,99	**0,99**	-0,004	0,4
33	0,4	-0,5	-1	-1	0,99	**1,00**	0,005	0,5
34	0,4	-0,5	-1	-1	0,99	**0,99**	-0,006	0,6
35	0,4	-0,5	-1	-1	0,99	**1,00**	0,004	0,4
						Moyenne des résidus		3,3

	Cr dans Zn/Cr							
	pH codé	proportion codée en Zn	vitesse codée	temps codé	rendement de précipitation		résidus*	résidus (%)
					modèle	expérience		
1	-1,0	-1	-1	1	0,63	**0,63**	0,003	0,3
2	-1,0	-1	-1	1	0,63	**0,62**	-0,013	1,3
3	1,1	-1	-1	1	0,97	**1,00**	0,026	2,6
4	1,1	-1	-1	1	0,97	**1,00**	0,027	2,7
5	-1,0	-1	1	1	0,64	**0,65**	0,011	1,1
6	-1,0	-1	1	1	0,64	**0,62**	-0,016	1,6
7	0,3	-1	1	1	0,89	**0,99**	0,100	10,0
8	0,3	-1	1	1	0,89	**1,00**	0,106	10,6
9	0,3	0,5	-1	1	0,97	**0,98**	0,016	1,6
10	0,3	0,5	-1	1	0,97	**0,98**	0,014	1,4
11	0,1	0	-1	1	1,02	**0,99**	-0,030	3,0
12	0,1	0	-1	1	1,02	**0,99**	-0,032	3,2
13	0,0	0	1	1	1,02	**0,95**	-0,073	7,3
14	0,0	0	1	1	1,02	**0,95**	-0,072	7,2
15	1,0	-0,5	1	1	1,03	**0,99**	-0,033	3,3
16	1,0	-0,5	1	1	1,03	**1,00**	-0,029	2,9
17	-1,0	-1	-1	-1	0,59	**0,64**	0,049	4,9
18	-1,0	-1	-1	-1	0,59	**0,62**	0,028	2,8
19	-1,0	-1	-1	-1	0,59	**0,59**	0,004	0,4
20	0,1	-1	-1	-1	0,82	**0,78**	-0,033	3,3
21	0,1	-1	-1	-1	0,82	**0,71**	-0,107	10,7
22	0,1	-1	-1	-1	0,82	**0,66**	-0,156	15,6
23	-1,0	-1	1	-1	0,59	**0,59**	-0,001	0,1
24	-1,0	-1	1	-1	0,59	**0,59**	0,003	0,3
25	-1,0	-1	1	-1	0,59	**0,60**	0,008	0,8
26	-1,0	-1	1	-1	0,59	**0,57**	-0,017	1,7
27	1,2	-1	1	-1	0,94	**0,99**	0,050	5,0
28	1,2	-1	1	-1	0,94	**0,99**	0,050	5,0
29	1,2	-1	1	-1	0,94	**0,79**	-0,156	15,6
30	-1,0	0,5	1	-1	0,96	**0,96**	0,002	0,2
31	-1,0	0,5	1	-1	0,96	**0,96**	0,002	0,2
32	0,0	0	-1	-1	0,98	**1,00**	0,022	2,2
33	0,0	0	-1	-1	0,98	**1,00**	0,020	2,0
34	0,0	0	-1	-1	0,98	**1,00**	0,022	2,2
35	0,0	0	1	-1	0,98	**1,00**	0,018	1,8
36	0,0	0	1	-1	0,98	**1,00**	0,018	1,8
37	0,0	0	1	-1	0,98	**1,00**	0,021	2,1
38	0,4	-0,5	-1	-1	0,96	**0,99**	0,035	3,5
39	0,4	-0,5	-1	-1	0,96	**1,00**	0,041	4,1
40	0,4	-0,5	-1	-1	0,96	**0,99**	0,034	3,4
41	0,4	-0,5	-1	-1	0,96	**1,00**	0,041	4,1
						Moyenne des résidus		3,8

	Ni dans Ni/Cr							
	pH codé	proportion codée en Ni	vitesse codée	temps codé	rendement de précipitation		résidus*	résidus (%)
					modèle	expérience		
1	1,1	1,0	-1,0	-1,0	0,38	**0,27**	-0,110	11,0
2	1,1	1,0	-1,0	-1,0	0,38	**0,25**	-0,127	12,7
3	1,0	1,0	1,0	-1,0	0,43	**0,60**	0,170	17,0
4	1,0	1,0	1,0	-1,0	0,43	**0,61**	0,177	17,7
5	1,1	1,0	1,0	-1,0	0,41	**0,27**	-0,141	14,1
6	1,1	1,0	1,0	-1,0	0,41	**0,25**	-0,156	15,6
7	-1,0	0,5	-1,0	-1,0	0,92	**0,79**	-0,127	12,7
8	-1,0	0,5	-1,0	-1,0	0,92	**0,79**	-0,127	12,7
9	0,3	0,0	-1,0	-1,0	0,87	**1,00**	0,127	12,7
10	0,3	0,0	-1,0	-1,0	0,87	**1,00**	0,127	12,7
11	0,0	0,0	-1,0	-1,0	0,86	**0,99**	0,126	12,6
12	0,0	0,0	-1,0	-1,0	0,86	**0,99**	0,126	12,6
13	1,0	-0,5	1,0	-1,0	1,02	**1,00**	-0,019	1,9
14	1,0	-0,5	1,0	-1,0	1,02	**1,00**	-0,018	1,8
15	1,9	1,0	-1,0	1,0	0,25	**0,17**	-0,078	7,8
16	1,9	1,0	-1,0	1,0	0,25	**0,21**	-0,046	4,6
17	1,5	1,0	1,0	1,0	0,00	**0,14**	0,137	13,7
18	1,5	1,0	1,0	1,0	0,00	**0,17**	0,174	17,4
19	-1,0	0,5	1,0	1,0	0,65	**0,79**	0,142	14,2
20	-1,0	0,5	1,0	1,0	0,65	**0,80**	0,147	14,7
21	0,0	0,0	1,0	1,0	0,60	**0,40**	-0,200	20,0
22	0,0	0,0	1,0	1,0	0,60	**0,41**	-0,184	18,4
23	0,0	0,0	1,0	1,0	0,60	**0,39**	-0,204	20,4
24	0,0	0,0	-1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,026	2,6
25	0,0	0,0	-1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,024	2,4
26	0,3	-0,5	-1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,026	2,6
27	0,3	-0,5	-1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,026	2,6
						Moyenne des résidus		11,5

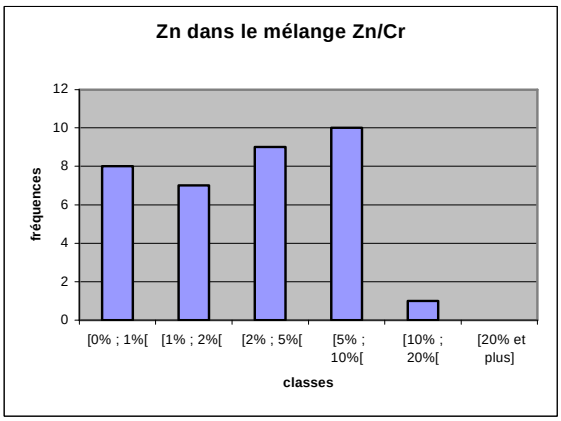
	Cr dans Ni/Cr							
	pH codé	proportion codée en Ni	vitesse codée	temps codé	rendement de précipitation		résidus*	résidus (%)
					modèle	expérience		
1	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	0,60	**0,61**	0,012	1,2
2	-1,0	-1,0	-1,0	-1,0	0,60	**0,61**	0,014	1,4
3	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	0,97	**1,00**	0,032	3,2
4	1,0	-1,0	-1,0	-1,0	0,97	**1,00**	0,031	3,1
5	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	0,64	**0,61**	-0,026	2,6
6	-1,0	-1,0	1,0	-1,0	0,64	**0,61**	-0,025	2,5
7	0,3	-1,0	1,0	-1,0	0,99	**0,99**	-0,001	0,1
8	0,3	-1,0	1,0	-1,0	0,99	**0,99**	-0,001	0,1
9	-1,0	0,5	-1,0	-1,0	0,96	**0,95**	-0,008	0,8
10	-1,0	0,5	-1,0	-1,0	0,96	**0,95**	-0,008	0,8
11	0,3	0,0	-1,0	-1,0	1,00	**1,00**	-0,005	0,5
12	0,3	0,0	-1,0	-1,0	1,00	**1,00**	-0,004	0,4
13	0,0	0,0	-1,0	-1,0	1,01	**0,97**	-0,033	3,3
14	0,0	0,0	-1,0	-1,0	1,01	**0,97**	-0,033	3,3
15	1,0	-0,5	1,0	-1,0	0,98	**1,00**	0,015	1,5
16	1,0	-0,5	1,0	-1,0	0,98	**1,00**	0,016	1,6
17	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	0,61	**0,60**	-0,011	1,1
18	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	0,61	**0,59**	-0,027	2,7
19	-1,0	-1,0	-1,0	1,0	0,61	**0,58**	-0,038	3,8
20	1,4	-1,0	-1,0	1,0	0,93	**1,00**	0,061	6,1
21	1,4	-1,0	-1,0	1,0	0,93	**1,00**	0,064	6,4
22	-1,0	-1,0	1,0	1,0	0,56	**0,59**	0,035	3,5
23	-1,0	-1,0	1,0	1,0	0,56	**0,60**	0,048	4,8
24	-1,0	-1,0	1,0	1,0	0,56	**0,58**	0,019	1,9
25	1,4	-1,0	1,0	1,0	0,88	**0,82**	-0,058	5,8
26	1,4	-1,0	1,0	1,0	0,88	**0,80**	-0,078	7,8
27	1,4	-1,0	1,0	1,0	0,88	**0,81**	-0,064	6,4
28	-1,0	0,5	1,0	1,0	0,92	**0,93**	0,010	1,0
29	-1,0	0,5	1,0	1,0	0,92	**0,93**	0,013	1,3
30	0,0	0,0	1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,032	3,2
31	0,0	0,0	1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,032	3,2
32	0,0	0,0	1,0	1,0	0,96	**0,99**	0,030	3,0
33	0,0	0,0	-1,0	1,0	1,02	**0,99**	-0,024	2,4
34	0,0	0,0	-1,0	1,0	1,02	**0,99**	-0,027	2,7
35	0,3	-0,5	-1,0	1,0	1,00	**0,99**	-0,007	0,7
36	0,3	-0,5	-1,0	1,0	1,00	**1,00**	-0,003	0,3
						Moyenne des résidus		2,6

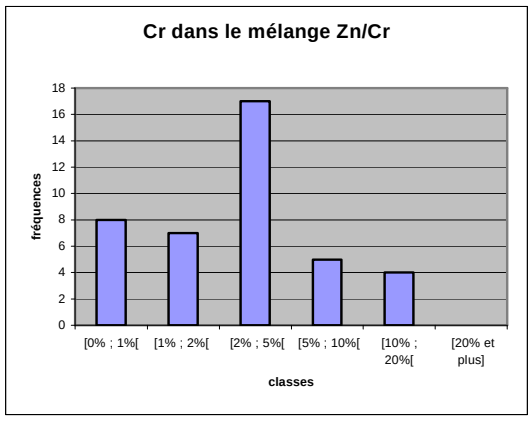
	Zn dans Zn/Ni							
	pH codé	proportion codée en Zn	vitesse codée	temps codé	rendement de précipitation		résidus*	résidus (%)
					modèle	expérience		
1	-0,1	1	-1	-1	0,99	**1,00**	0,005	0,5
2	-0,1	1	-1	-1	0,99	**1,00**	0,005	0,5
3	1,0	1	-1	-1	1,00	**1,00**	0,000	0,0
4	1,0	1	-1	-1	1,00	**1,00**	0,000	0,0
5	-0,8	1	1	-1	0,99	**0,99**	0,002	0,2
6	-0,8	1	1	-1	0,99	**0,99**	0,003	0,3
7	-0,7	1	1	-1	0,99	**1,00**	0,006	0,6
8	-0,7	1	1	-1	0,99	**1,00**	0,006	0,6
9	1,0	1	1	-1	1,00	**1,00**	-0,001	0,1
10	1,0	1	1	-1	1,00	**1,00**	-0,001	0,1
11	1,0	1	1	-1	1,00	**1,00**	0,001	0,1
12	1,0	1	1	-1	1,00	**1,00**	0,001	0,1
13	-1,0	0,5	-1	-1	1,00	**1,00**	0,001	0,1
14	-1,0	0,5	-1	-1	1,00	**1,00**	0,001	0,1
15	0,1	0	-1	-1	1,01	**1,00**	-0,007	0,7
16	0,1	0	-1	-1	1,01	**1,00**	-0,007	0,7
17	0,0	0	1	-1	1,01	**1,00**	-0,009	0,9
18	0,0	0	1	-1	1,01	**1,00**	-0,009	0,9
19	1,0	-0,5	1	-1	1,00	**1,00**	0,000	0,0
20	1,0	-0,5	1	-1	1,00	**1,00**	0,000	0,0
21	-0,7	1	-1	1	0,97	**0,96**	-0,009	0,9
22	-0,7	1	-1	1	0,97	**0,96**	-0,010	1,0
23	1,0	1	-1	1	0,98	**0,98**	0,002	0,2
24	1,0	1	-1	1	0,98	**0,98**	0,001	0,1
25	-0,2	1	1	1	0,98	**0,97**	-0,003	0,3
26	-0,2	1	1	1	0,98	**0,97**	-0,008	0,8
27	1,0	1	1	1	0,98	**0,97**	-0,011	1,1
28	1,0	1	1	1	0,98	**0,98**	0,006	0,6
29	0,1	0,5	1	1	0,99	**0,98**	-0,008	0,8
30	0,1	0,5	1	1	0,99	**0,99**	0,003	0,3
31	0,0	0	-1	1	0,99	**1,00**	0,008	0,8
32	0,0	0	-1	1	0,99	**0,99**	0,004	0,4
33	0,0	0	1	1	0,99	**0,99**	-0,002	0,2
34	0,0	0	1	1	0,99	**1,00**	0,011	1,1
35	0,3	-0,5	-1	1	0,99	**0,99**	0,000	0,0
36	0,3	-0,5	-1	1	0,99	**1,00**	0,004	0,4
						Moyenne des résidus		0

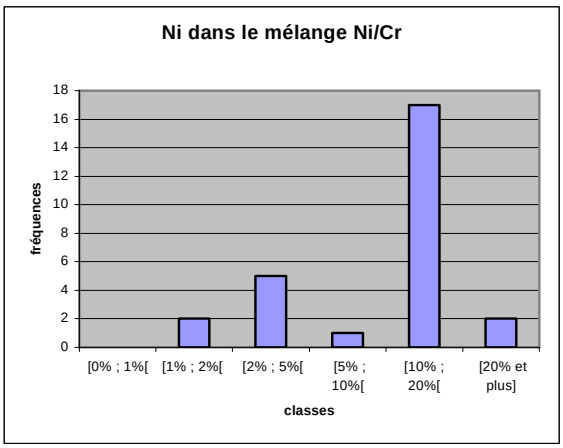
	Ni dans Zn/Ni							
	pH codé	proportion codée en Zn	vitesse codée	temps codé	rendement de précipitation		résidus*	résidus (%)
					modèle	expérience		
1	-0,9	-1	-1	-1	0,94	**0,96**	0,019	1,9
2	-0,9	-1	-1	-1	0,94	**0,96**	0,018	1,8
3	1,0	-1	-1	-1	1,00	**1,00**	0,000	0,0
4	1,0	-1	-1	-1	1,00	**1,00**	0,000	0,0
5	-0,9	-1	1	-1	0,95	**0,98**	0,029	2,9
6	-0,9	-1	1	-1	0,95	**0,98**	0,030	3,0
7	0,3	-1	1	-1	1,01	**1,00**	-0,006	0,6
8	0,3	-1	1	-1	1,01	**1,00**	-0,006	0,6
9	-1,0	0,5	-1	-1	0,98	**1,00**	0,020	2,0
10	-1,0	0,5	-1	-1	0,98	**1,00**	0,019	1,9
11	0,1	0	-1	-1	1,02	**1,00**	-0,016	1,6
12	0,1	0	-1	-1	1,02	**1,00**	-0,016	1,6
13	0,0	0	1	-1	1,02	**1,00**	-0,021	2,1
14	0,0	0	1	-1	1,02	**1,00**	-0,005	0,5
15	1,0	-0,5	1	-1	1,01	**1,00**	-0,005	0,5
16	1,0	-0,5	1	-1	1,01	**1,00**	-0,005	0,5
17	-0,8	-1	-1	1	0,93	**0,91**	-0,017	1,7
18	-0,8	-1	-1	1	0,93	**0,91**	-0,016	1,6
19	1,0	-1	-1	1	0,97	**0,98**	0,002	0,2
20	1,0	-1	-1	1	0,97	**0,98**	0,002	0,2
21	-0,9	-1	1	1	0,89	**0,86**	-0,032	3,2
22	-0,9	-1	1	1	0,89	**0,87**	-0,017	1,7
23	-0,9	-1	1	1	0,89	**0,87**	-0,018	1,8
24	-0,9	-1	1	1	0,89	**0,88**	-0,011	1,1
25	0,1	0,5	1	1	0,97	**0,97**	0,000	0,0
26	0,1	0,5	1	1	0,97	**0,98**	0,007	0,7
27	0,0	0	-1	1	0,99	**0,72**	-0,272	27,2
28	0,0	0	-1	1	0,99	**0,99**	0,003	0,3
29	0,0	0	1	1	0,96	**0,99**	0,023	2,3
30	0,0	0	1	1	0,96	**1,00**	0,036	3,6
31	0,3	-0,5	-1	1	0,99	**1,00**	0,011	1,1
32	0,3	-0,5	-1	1	0,99	**1,00**	0,014	1,4
						Moyenne des résidus		2,2

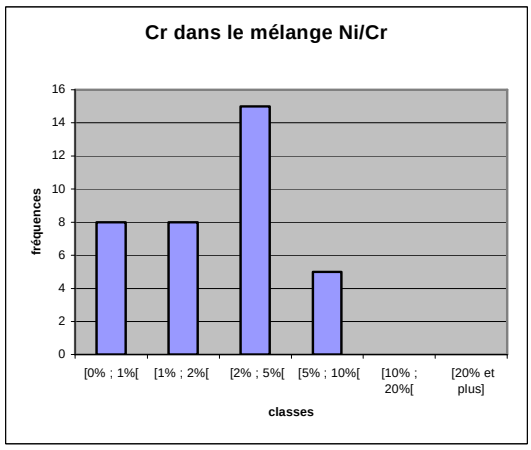
Répartition des résidus en classes de valeurs

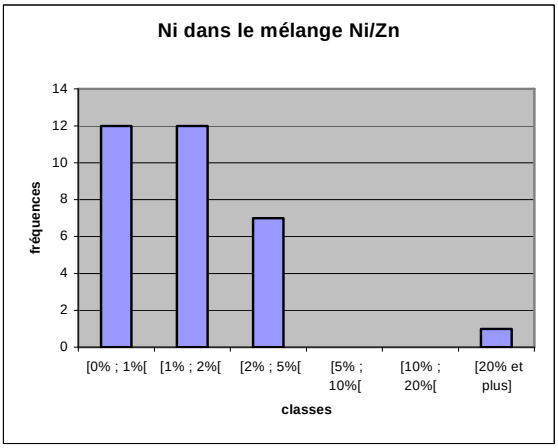
		classes					
	fréquence	<1%	<2%	<5%	<10%	<20%	20% et plus
Mélange Zn/Cr	Zn	8	7	9	10	1	0
	Cr	8	7	17	5	4	0
Mélange Ni/Cr	Ni	0	2	5	1	17	2
	Cr	8	8	15	5	0	0
Mélange Zn/Ni	Zn	33	3	0	0	0	0
	Ni	12	12	7	0	0	1

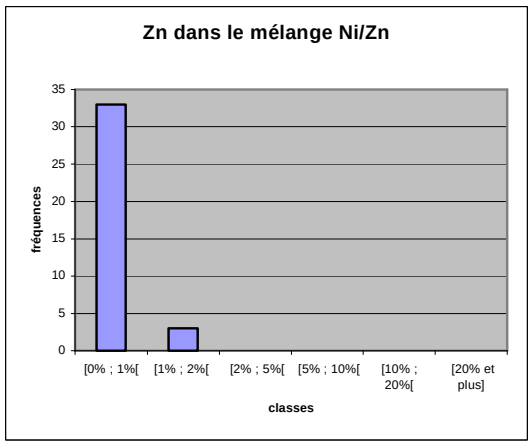












Formule générale reliant l'écriture codée d'un facteur à sa forme non codée :

$$facteur_{codé} = \frac{facteur_{non\ codé} - moy\ (facteur_{non\ codé})}{\frac{max\ facteur_{non\ codé} - min\ facteur_{non\ codé}}{2}}$$

En appliquant cette relation à l'équation générale liant le taux de précipitation aux facteurs :

$$y = b_0 + 2b_1 \frac{pH - moy(pH)}{max(pH) - min(pH)} + 2b_2 \frac{prop - moy(prop)}{max(prop) - min(prop)}$$

$$+ 2b_3 \frac{V - moy(V)}{max(V) - min(V)} + 2b_4 \frac{E - moy(E)}{max(E) - min(E)}$$

$$+ 4b_5 \frac{pH - moy(pH)}{max(pH) - min(pH)} \times \frac{prop - moy(prop)}{max(prop) - min(prop)} + 4b_6 \left(\frac{pH - moy(pH)}{max(pH) - min(pH)}\right)^2$$

$$+ 4b_7 \left(\frac{prop - moy(prop)}{max(prop) - min(prop)}\right)^2 + 4b_8 \frac{V - moy(V)}{max(V) - min(V)} \times \frac{E - moy(E)}{max(E) - min(E)}$$

$$y = b_0 + \frac{2\beta_1}{\max(pH) - moy(pH)} pH - \frac{2\beta_1}{\max(pH) - \min(pH)} moy(pH)$$

$$+ \frac{2\beta_2}{\max(prep) - \min(prep)} prep - \frac{2\beta_2}{\max(prep) - \min(prep)} moy(prep)$$

$$+ \frac{2\beta_3}{\max(v) - \min(v)} v - \frac{2\beta_3}{\max(v) - \min(v)} moy(v)$$

$$+ \frac{2\beta_4}{\max(t) - \min(t)} t - \frac{2\beta_4}{\max(t) - \min(t)} moy(t)$$

$$+ \frac{4\beta_5}{(\max(pH) - \min(pH))(\max(prep) - \min(prep))}$$

$$(pH \times prep - pH \times moy(prep) - prep \times moy(pH) + moy(pH) \times moy(prep))$$

$$+ \frac{4\beta_6}{(\max(pH) - \min(pH))^2} (pH^2 + moy(pH)^2 - 2\, pH \times moy(pH))$$

$$+ \frac{4\beta_7}{(\max(prep) - \min(prep))^2} (prep^2 + moy(prep)^2 - 2\, prep \times moy(prep))$$

$$+ \frac{4\beta_8}{(\max(v) - \min(v))(\max(t) - \min(t))} (v \times t - v \times moy(t) - t \times moy(v) + moy(v) \times moy(t))$$

$$y = \left[\beta_0 - \frac{2\beta_1}{\max(pH) - \min(pH)} \text{moy}(pH) - \frac{2\beta_2}{\max(prop) - \min(prop)} \text{moy}(prop) \right.$$

$$- \frac{2\beta_3}{\max(V) - \min(V)} \text{moy}(V) - \frac{2\beta_4}{\max(E) - \min(E)} \text{moy}(E)$$

$$+ \frac{4\beta_5 \, \text{moy}(pH) \, \text{moy}(prop)}{(\max(pH) - \min(pH))(\max(prop) - \min(prop))}$$

$$+ \frac{4\beta_6 \, \text{moy}(pH)^2}{(\max(pH) - \min(pH))^2}$$

$$+ \frac{4\beta_7 \, \text{moy}(prop)^2}{(\max(prop) - \min(prop))^2}$$

$$\left. + \frac{4\beta_8 \, \text{moy}(E) \, \text{moy}(V)}{(\max(V) - \min(V))(\max(E) - \min(E))} \right]$$

$$+ pH \times \left[\frac{2\beta_1}{\max(pH) - \min(pH)} - \frac{4\beta_5 \times \text{moy}(prop)}{(\max(pH) - \min(pH))(\max(prop) - \min(prop))} \right.$$

$$\left. - \frac{8\beta_6 \times \text{moy}(pH)}{(\max(pH) - \min(pH))^2} \right]$$

$$+ prop \times \left[\frac{2\beta_2}{\max(prop) - \min(prop)} - \frac{4\beta_5 \, \text{moy}(pH)}{(\max(pH) - \min(pH))(\max(prop) - \min(prop))} \right.$$

$$\left. - \frac{8\beta_7 \, \text{moy}(prop)}{(\max(prop) - \min(prop))^2} \right]$$

$$+ V \times \left[\frac{2\beta_3}{\max(V) - \min(V)} - \frac{4\beta_8 \times \text{moy}(E)}{(\max(V) - \min(V))(\max(E) - \min(E))} \right]$$

$$+ E \times \left[\frac{2\beta_4}{\max(E) - \min(E)} - \frac{4\beta_0 \, \text{moy}(V)}{(\max(V) - \min(V))(\max(E) - \min(E))} \right]$$

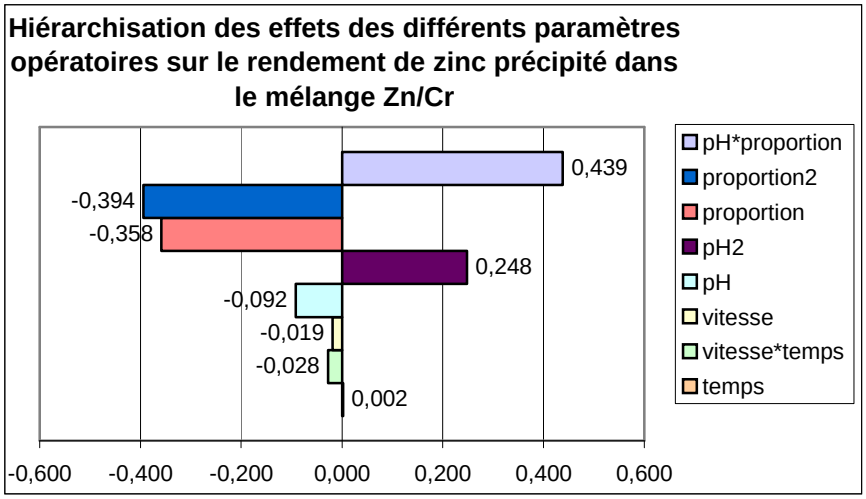
$$+ pH \times prop \left[\frac{4\beta_5}{(\max(pH) - \min(pH))(\max(prop) - \min(prop))} \right]$$

$$+ pH^2 \left[\frac{4\beta_6}{(\max(pH) - \min(pH))^2} \right] \beta_6 + prop^2 \left[\frac{4\beta_7}{(\max(prop) - \min(prop))^2} \right]$$

$$+ V \times E \left[\frac{4\beta_8}{(\max(V) - \min(V))(\max(E) - \min(E))} \right]$$

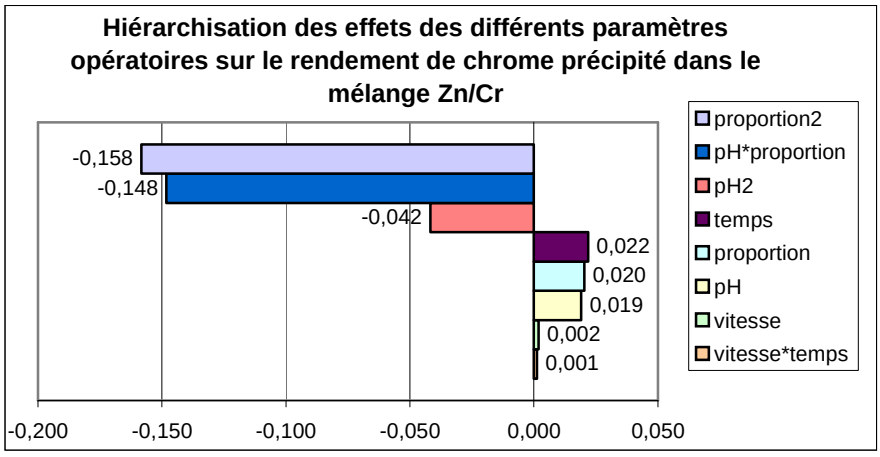
Zn dans Zn/Cr

temps	0,002
vitesse*temps	-0,028
vitesse	-0,019
pH	-0,092
pH^2	0,248
proportion	-0,358
$proportion^2$	-0,394
pH*proportion	0,439



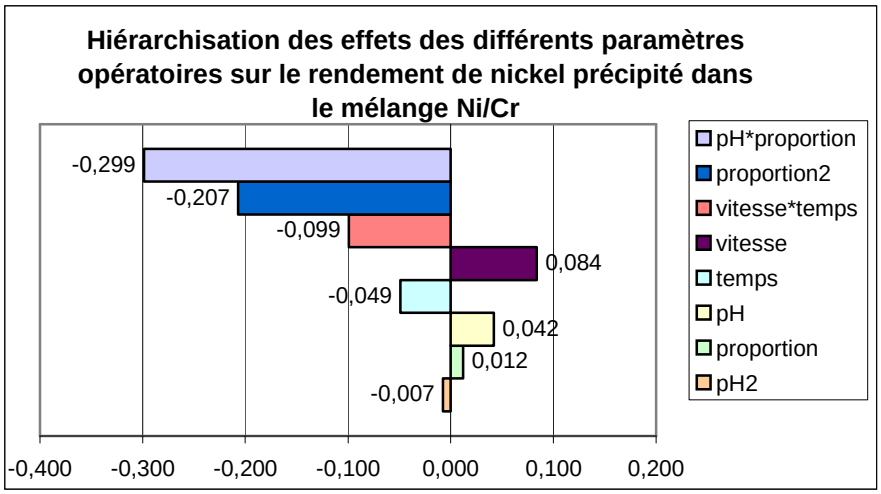
Cr dans Zn/Cr

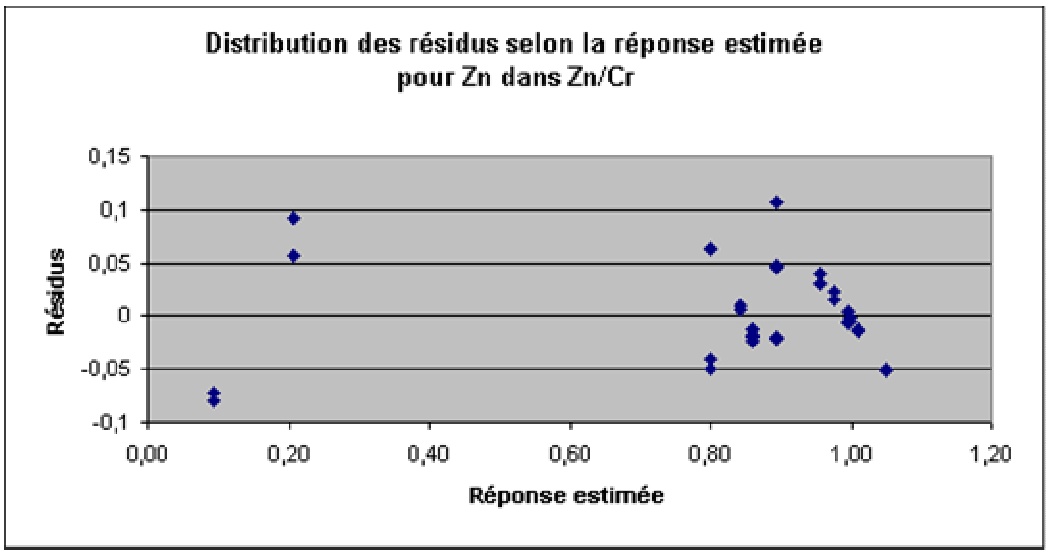
vitesse*temps	0,001
vitesse	0,002
pH	0,019
proportion	0,020
temps	0,022
pH^2	-0,042
pH*proportion	-0,148
$proportion^2$	-0,158

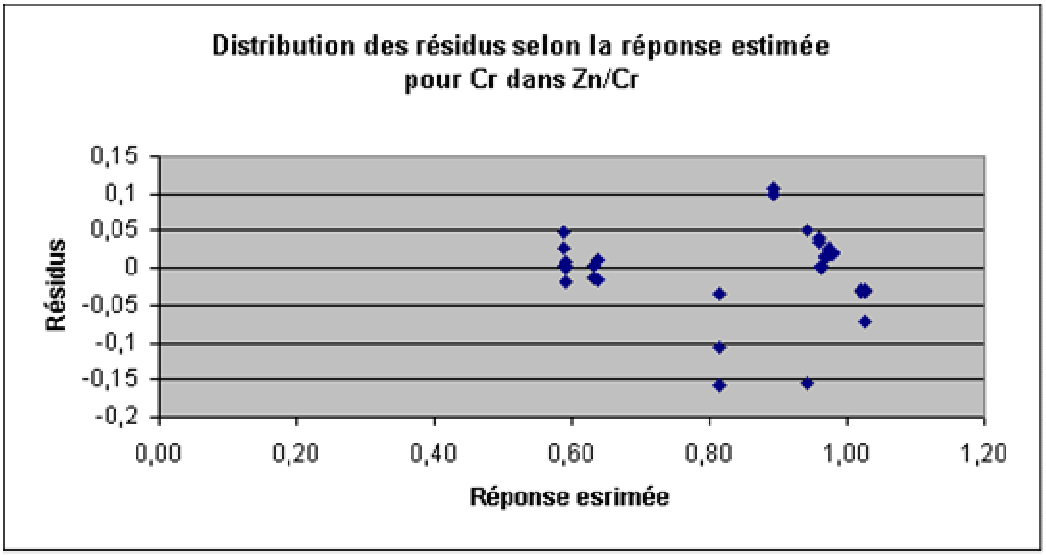


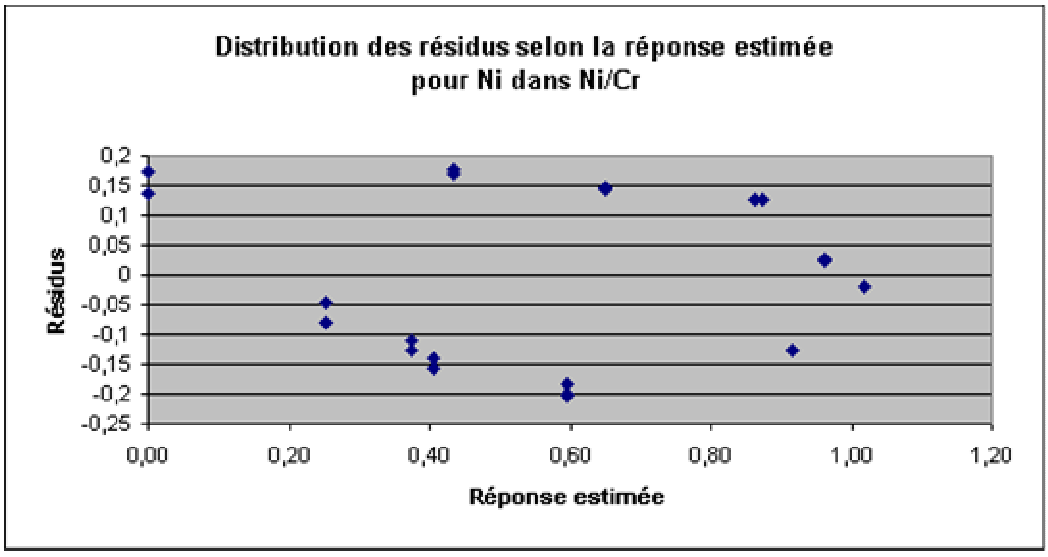
Ni dans Ni/Cr

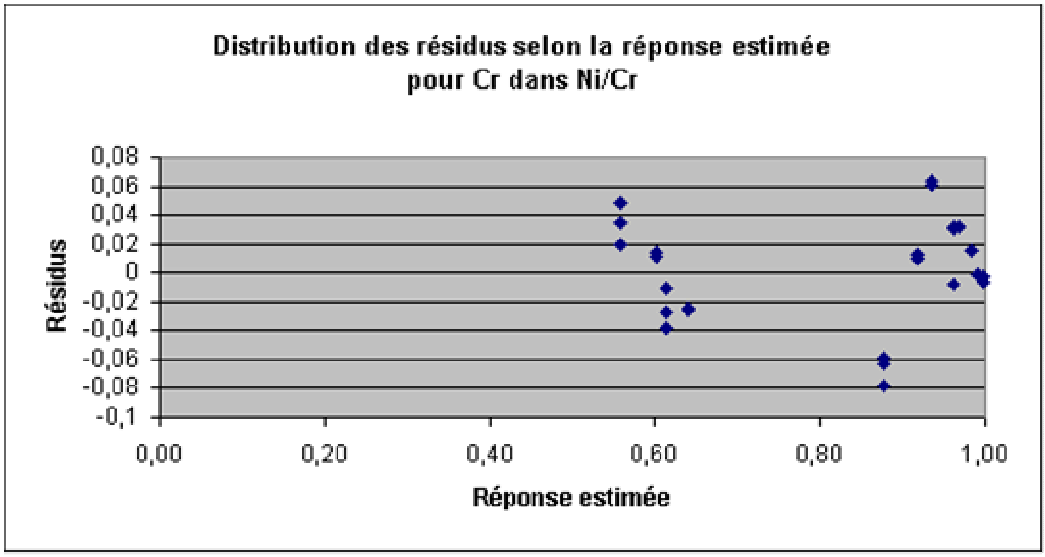
pH^2	-0,007
proportion	0,012
pH	0,042
temps	-0,049
vitesse	0,084
vitesse*temps	-0,099
$proportion^2$	-0,207
pH*proportion	-0,299

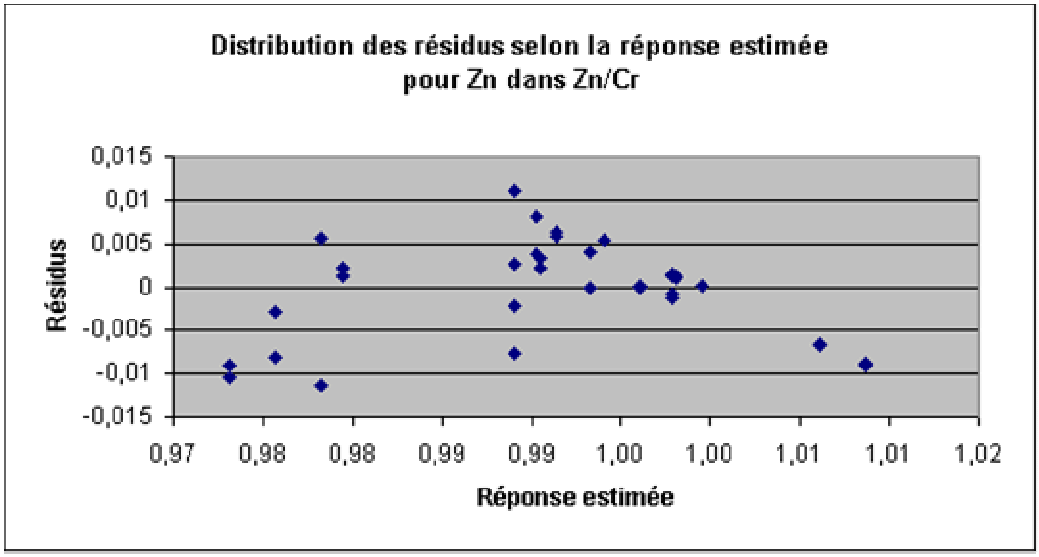


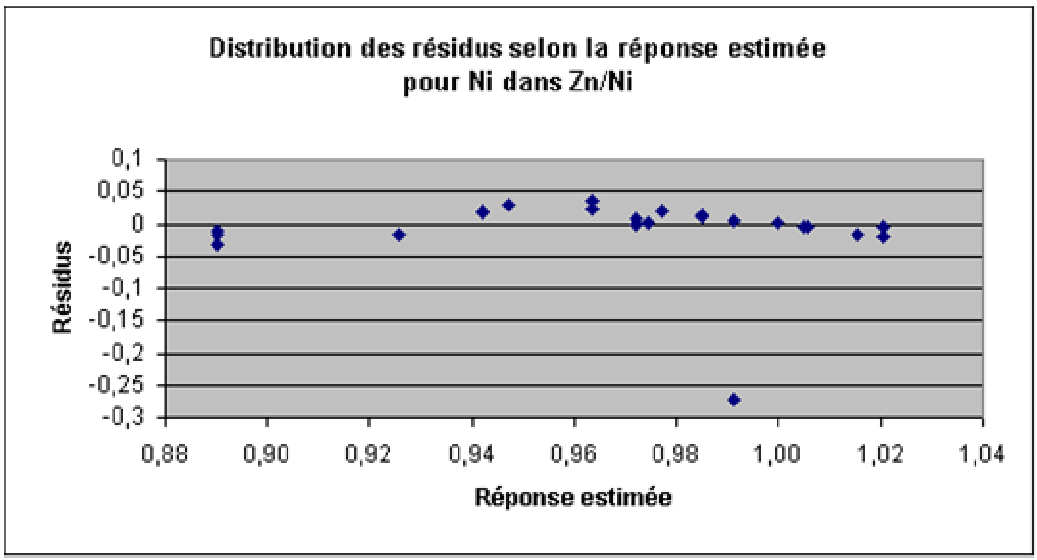

Distribution des résidus selon la réponse estimée
pour Zn dans Zn/Cr
Résidus
0,15
0,1
0,05
0
-0,05
-0,1
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
1,20
Réponse estimée


Distribution des résidus selon la réponse estimée
pour Cr dans Zn/Cr
Résidus
0,15
0,1
0,05
0
-0,05
-0,1
-0,15
-0,2
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
1,20
Réponse esrimée


Distribution des résidus selon la réponse estimée
pour Ni dans Ni/Cr
Résidus
0,2
0,15
0,1
0,05
0
-0,05
-0,1
-0,15
-0,2
-0,25
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
1,20
Réponse estimée


Distribution des résidus selon la réponse estimée
pour Cr dans Ni/Cr
Résidus
0,08
0,06
0,04
0,02
0
-0,02
-0,04
-0,06
-0,08
-0,1
0,00
0,20
0,40
0,60
0,80
1,00
Réponse estimée


Distribution des résidus selon la réponse estimée
pour Zn dans Zn/Cr
Résidus
0,015
0,01
0,005
0
-0,005
-0,01
-0,015
0,97
0,98
0,98
0,99
0,99
1,00
1,00
1,01
1,01
1,02
Réponse estimée


Distribution des résidus selon la réponse estimée
pour Ni dans Zn/Ni
Résidus
0,1
0,05
0
-0,05
-0,1
-0,15
-0,2
-0,25
-0,3
0,88
0,90
0,92
0,94
0,96
0,98
1,00
1,02
1,04
Réponse estimée

Ni/Cr	Manipulations ayant permis l'établissement des équations (série 1)		Manipulations supplémentaires (série 2)		
pH atteint (série 1)	Ni	Cr	Ni	Cr	pH atteint (série 2)
7,26	0,27		0,22		**7,30**
7,26	0,25		0,22		**7,30**
5,60		0,61		0,55	**5,62**
5,60		0,61		0,55	**5,62**
7,22		1,00		0,90	**8,93**
7,22		1,00		0,99	**8,93**
				0,90	**8,22**
				0,90	**8,22**
5,60		0,61		0,58	**5,60**
5,60		0,61		0,55	**5,60**
6,60		0,99		1,00	**6,77**
6,60		0,99		1,00	**6,77**
5,60	0,79	0,95	0,60	0,94	**5,60**
5,60	0,79	0,95	0,61	0,95	**5,60**
6,63	1,00	1,00	1,00	1,00	**6,62**
6,63	1,00	1,00	1,00	1,00	**6,62**
6,40	0,99	0,97	1,00	1,00	**6,44**
6,40	0,99	0,97	1,00	1,00	**6,44**
7,23	1,00	1,00	1,00	1,00	**7,47**
7,23	1,00	1,00	1,00	1,00	**7,47**

Zn/Ni	Manipulations ayant permis l'établissement des équations (série 1)		Manipulations supplémentaires (série 2)		
pH atteint (série 1)	Zn	Ni	Zn	Ni	pH atteint (série 2)
9,30		0,96		0,97	**9,38**
9,30		0,96		0,97	**9,38**
				1,00	**9,38**
				1,00	**9,56**
				1,00	**9,56**
				0,96	**9,56**
10,81		1,00		1,00	**10,87**
10,81		1,00		1,00	**10,87**
				1,00	**10,87**
9,25		0,98		1,00	**9,33**
9,25		0,98		0,95	**9,33**
				1,00	**9,33**
10,25		1,00		0,99	**10,48**
10,25		1,00		0,99	**10,48**
				0,99	**10,48**
9,90	1,00		1,00		**10,08**
9,90	1,00		1,00		**10,08**
			1,00		**10,08**
10,82	1,00		1,00		**11,00**
10,82	1,00		1,00		**11,00**
			1,00		**11,00**
9,36	0,99		1,00		**10,11**
9,36	0,99		1,00		**10,11**
9,47	1,00		1,00		**10,11**
9,47	1,00		1,00		**9,99**
			1,00		**9,99**
			1,00		**9,99**
10,81	1,00		1,00		**10,86**
10,81	1,00		1,00		**10,86**
10,80	1,00		0,98		**10,86**
10,80	1,00				
9,21	1,00	1,00	1,00	1,00	**9,41**
9,21	1,00	1,00	1,00	1,00	**9,41**
			1,00	1,00	**9,41**
10,07	1,00	1,00	1,00	1,00	**10,37**
10,07	1,00	1,00	1,00	1,00	**10,37**
			1,00	1,00	**10,37**
10,00	1,00	1,00	1,00	1,00	**10,23**
10,00	1,00	1,00	1,00	1,00	**10,23**
			1,00	1,00	**10,23**
10,80	1,00	1,00	1,00	1,00	**10,95**
10,80	1,00	1,00	1,00	1,00	**10,95**
			1,00	1,00	**10,95**

Evaluation des résidus

	pH	proportion du métal de référence* (%)	vitesse (tours/min)	temps (h)	rendement de précipitation du métal		résidus**	résidus (%)
					modèle	expérience		
Ni dans Ni/Cr	4,6	50	1650	0	0,76	0,14	-0,62	62
	4,6	50	1650	0	0,76	0,04	-0,72	72
	4,6	50	1650	0	0,76	0,08	-0,67	67
	8,2	50	1650	0	0,95	1,00	0,05	5
	8,2	50	1650	0	0,95	1,00	0,05	5
	8,2	50	1650	0	0,95	1,00	0,05	5
	8,2	5	900	0	1,37	1,00	-0,38	38
	8,2	5	900	0	1,37	0,98	-0,39	39
	7,6	25	900	0	1,09	1,00	-0,09	9
	7,6	25	900	0	1,09	1,00	-0,09	9
Cr dans Ni/Cr	4,6	50	1650	0	0,34	0,19	-0,15	15
	4,6	50	1650	0	0,34	0,09	-0,24	24
	4,6	50	1650	0	0,34	0,10	-0,24	24
	8,2	50	1650	0	0,45	1,00	0,55	55
	8,2	50	1650	0	0,45	1,00	0,55	55
	8,2	50	1650	0	0,45	1,00	0,55	55
	8,2	5	900	0	0,96	1,00	0,04	4
	8,2	5	900	0	0,96	1,00	0,04	4
	7,6	25	900	0	0,97	1,00	0,03	3
	7,6	25	900	0	0,97	1,00	0,03	3
Zn dans Zn/Ni	8,2	50	1650	0	1,07	0,98	-0,10	10
	8,2	50	1650	0	1,07	0,98	-0,09	9
	8,2	50	1650	0	1,07	0,98	-0,10	10
	11,8	50	1650	0	0,97	1,00	0,02	2
	11,8	50	1650	0	0,97	1,00	0,02	2
Ni dans Zn/Ni	8,2	50	1650	0	0,85	0,66	-0,19	19
	8,2	50	1650	0	0,85	0,64	-0,21	21
	8,2	50	1650	0	0,85	0,67	-0,18	18
	11,8	50	1650	0	0,90	1,00	0,10	10
	11,8	50	1650	0	0,90	1,00	0,10	10

*métal de référence : Zn dans Zn/Cr et Zn/Ni et Ni dans Ni/Cr

** résidus = taux de précipitation expérimental - taux de précipitation calculé par le modèle

Préparation du pilote

1 - Rinçage de la sonde pH à l'eau distillée.
2 - Etalonnage du pH-mètre
3 - Positionnement de la sonde pH en fond de cuve dans l'espace prévu et vérification de l'étanchéité du joint (pour éviter tous risques de fuite)
4 - Contrôle de la fermeture de la vanne d'alimentation de la pompe
5 - Remplissage de la cuve (5L) et vérification de l'étanchéité du système
6 - Préparation d'une fiole de 1L d'une solution de soude à 1 mol/L et introduction de la buse d'aspiration de la pompe d'injection
7 - Remplissage de la cuve d'adjuvant avec du floculant à 1 mol/L

Mélange des différentes phases

8 - Ajout des solutions métalliques dans la cuve.
9 - Ajustement au volume choisi pour l'essai (25L ou 50L) par ajout d'eau
10 - Mise sous agitation à v=300 tours/min (vitesse maximale du pilote) pendant 5 min puis arrêt
11 - Relevé du pH initial
12 - Prise d'un échantillon de 10 mL dans un pilulier en verre, analysé ensuite par ICP afin d'évaluer la concentration initiale en métaux

Phase de précipitation

13 - Reprise de l'agitation à v = 300 tours/min
14 - Début de l'ajout de soude
15 - Mesure du pH en laissant un délai de 5 min entre chaque injection de soude et en abaissant la vitesse d'agitation à v = 100 tours/min
16 - Test de la dérive du pH et réétalonnage du pH mètre si nécessaire
17 - Ajout de soude et mesure du pH jusqu'à obtention d'un pH jugé comme acceptable par rapport à la valeur de consigne (soit un écart maximal de ± 0,1 unité de pH et une valeur stable sur 5 min)
18 - Relevé du pH final

Phase de floculation

19 - Réduire l'agitation afin d'avoir un gradient de vitesse dans la cuve proche de 100 S^{-1} pour préparer une floculation optimale
20 - Injection d'un volume de floculant permettant d'en obtenir une concentration de 2mg / L dans la solution métallique (soit 50 mL pour 25 L ou 100mL pour 50L)
21 - Maintien de l'agitation pendant 20 min
22 - Mise en charge de la pompe (ouverture de la vanne d'alimentation)
23 - Alimentation de cette pompe en air comprimée
24 - Augmentation de la pression de la pompe jusqu'à atteindre 2 – 2,5 bar et donc un débit faible d'environ : 0,40 $L.S^{-1}$.

Phase de décantation

25 - Passage de la totalité du contenu de la cuve dans le décanteur
26 - Abaissement de la pression en air comprimé à 0 bar pour stopper la pompe, fermeture de l'arrivée d'air comprimé et arrêt de l'agitation une fois la cuve vidée

27 - Décantation du précipité pendant 20 min.
28 - Prélèvement de 3 échantillons de 10 mL chacun à l'aide d'une seringue pour éviter d'incorporer des flocs à l'échantillon et d'introduire des erreurs dans les mesures.

Phase d'analyse

29 - Analyse de l'un des échantillons au turbidimètre et conservation des deux autres échantillons dans des piluliers en verre étiquetés, à l'abri de la lumière et au froid
30 - Acidification des échantillons par ajout d'une goutte de H2SO4 à 0.1 mol/L et analyse de la concentration métallique résiduelle par analyse ICP

Phase de lavage

31 - Rinçage de la cuve de mélange et du décanteur
32 - Nettoyage avec du détergent pour vaisselle, la cuve de mélange en insistant sur l'agitateur, le flexible d'alimentation du floculant et les parois.
33 - Nettoyage de la même façon du décanteur en insistant sur les raccords des vannes présentes sur la façade
34 - Remplissage de la cuve d'un volume de lavage identique à celui de la manipulation
35 - Démarrage de l'agitateur pour augmenter l'efficacité du lavage
36 - Ouverture de la vanne d'alimentation de la pompe et apport en air comprimé en ouvrant le robinet adéquat
37 - Augmentation la pression de la pompe jusqu'à atteindre 4 – 4,5 bar et donc un débit important d'environ : 0,9L.S-1 pour décoller les flocs retenus dans la pompe.
38 - Transfert de la totalité du contenu de la cuve vers le décanteur
39 - Rinçage du fond de la cuve jusqu'à disparition totale de la mousse
40 - Abaissement de la pression en air comprimé à 0 bar pour stopper la pompe, fermeture de l'arrivée d'air comprimé et arrêt de l'agitation une fois la cuve vidée
41 - Vidange du décanteur et stockage des effluents dans des bidons de 20 ou 10L en vue de leur élimination au sein de SFTS au niveau de la station de traitement physico chimique
42 - Répétition à 5 reprises des étapes 29 à 41 L'étape 41 est par ailleurs reproduite à l'identique les trois premières fois et pour les lavages 3 à 5, les effluents sont rejetés directement à l'évier, après avoir contrôlé que les concentrations sont inférieures aux normes de rejet

Premier jar test

	Solutions	1	2	3	4	5	6
Floculant	concentration en floculant (mg/L)	0	1	2	3	4	5
	volume de floculant (solution mère à 1g/L)	0	0,5	1	1,5	2	2,5
Sels métalliques	concentration en nickel de la solution mère (mol/L)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	volume de la solution de nickel (mL)	10	10	10	10	10	10
	concentration en zinc de la solution mère (mol/L)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
	volume de la solution de zinc (mL)	10	10	10	10	10	10
Solvant (eau)	volume d'eau ajouté (mL)	480	480	480	480	480	480
Volume total (mL)		500	500,5	501	501,5	502	502,5

Deuxième jar test

	Solutions	1	2	3	4	5	6
Floculant	concentration en floculant (mg/L)	0,4	0,8	1,2	1,6	2	2,4
	volume de floculant (solution mère à 1g/L)	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2
Sels métalliques	concentration en nickel de la solution mère (mol/L)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	concentration en nickel de la solution mère (mgl/L)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
	volume de la solution de nickel (mL)	10	10	10	10	10	10
	concentration en zinc de la solution mère (mol/L)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	concentration en zinc de la solution mère (mol/L)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
	volume de la solution de zincl (mL)	10	10	10	10	10	10
Solvant (eau)	volume d'eau ajouté (mL)	480	480	480	480	480	480
Volume total (mL)		500,2	500,4	500,6	500,8	501	501,2

	pH	proportion en métal (%)	temps (h)	rendement de précipitation du métal		résidus**	résidus (%)
				modèle	expérience		
Zn dans Zn/Cr	6,8	65	0	0,96	0,99	0,03	3
	6,8	65	0	0,96	1,00	0,04	4
	6,8	65	0	0,96	1,00	0,03	3
	7,1	65	0	1,11	0,99	-0,11	11
	7,1	65	0	1,11	1,00	-0,11	11
	7,1	65	0	1,11	1,00	-0,11	11
	7,2	40	0	1,15	1,00	-0,15	15
	7,2	40	0	1,15	0,99	-0,16	16
	6,6	40	0	1,05	0,99	-0,06	6
	6,6	40	0	1,05	1,00	-0,05	5
	7,6	20	0	1,12	1,00	-0,12	12
	7,6	20	0	1,12	1,00	-0,13	13
	6,5	20	0	1,06	0,99	-0,07	7
	6,5	20	0	1,06	1,00	-0,06	6
					MOYENNE		9
Cr dans Zn/Cr	6,8	35	0	0,95	0,99	0,05	5
	6,8	35	0	0,95	1,00	0,05	5
	6,8	35	0	0,95	1,00	0,05	5
	7,1	35	0	0,92	1,00	0,08	8
	7,1	35	0	0,92	1,00	0,08	8
	7,1	35	0	0,92	1,00	0,08	8
	7,2	60	0	0,97	1,00	0,02	2
	7,2	60	0	0,97	1,00	0,02	2
	6,6	60	0	0,98	1,00	0,02	2
	6,6	60	0	0,98	1,00	0,02	2
	7,6	80	0	0,98	0,99	0,01	1
	7,6	80	0	0,98	0,99	0,02	2
	6,5	80	0	0,92	0,99	0,07	7
	6,5	80	0	0,92	1,00	0,07	7
					MOYENNE		5
Zn dans Zn/Ni	10,4	70	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,2	70	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,3	50	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,1	50	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,4	25	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10	25	0	1,02	0,99	-0,02	2
					MOYENNE		1

	pH	proportion en métal (%)	temps (h)	rendement de précipitation du métal		résidus**	résidus (%)
				modèle	expérience		
Cr dans Ni/Cr	6,7	20	0	1,01	0,99	-0,01	1
	6,7	20	0	1,01	1,00	-0,01	1
	6,1	20	0	1,06	1,00	-0,06	6
	6,1	20	0	1,06	1,00	-0,06	6
	7	60	0	0,99	1,00	0,01	1
	7	60	0	0,99	1,00	0,01	1
	6,2	60	0	1,03	1,00	-0,03	3
	6,2	60	0	1,03	1,00	-0,03	3
	6,8	80	0	1,00	1,00	0,00	0
	6,8	80	0	1,00	1,00	0,00	0
	7,1	80	0	0,98	1,00	0,02	2
	7,1	80	0	0,98	1,00	0,02	2
					MOYENNE		2
Zn dans Zn/Ni	10,4	70	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,2	70	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,3	50	0	1,00	1,00	0,00	0
	10,1	50	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10,4	25	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10	25	0	1,02	0,99	-0,02	2
					MOYENNE		1
Ni dans Zn/Ni	10,4	30	0	1,02	1,00	-0,02	2
	10,2	30	0	1,02	1,00	-0,03	3
	10,3	50	0	1,02	1,00	-0,02	2
	10,1	50	0	1,02	1,00	-0,02	2
	10,4	75	0	1,01	1,00	-0,01	1
	10	75	0	1,01	1,00	-0,01	1
					MOYENNE		2

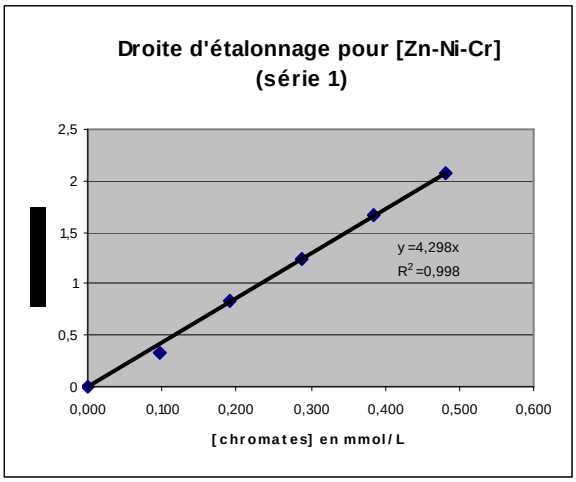
* métal de référence = Zn pour Zn/Ni et Zn/Cr et Ni pour Ni/Cr
** résidus = rendement de précipitation expérimental - rendement de précipitation calculé par le modèle

III) Spectroscopie UV-visible

I) Etalonnage

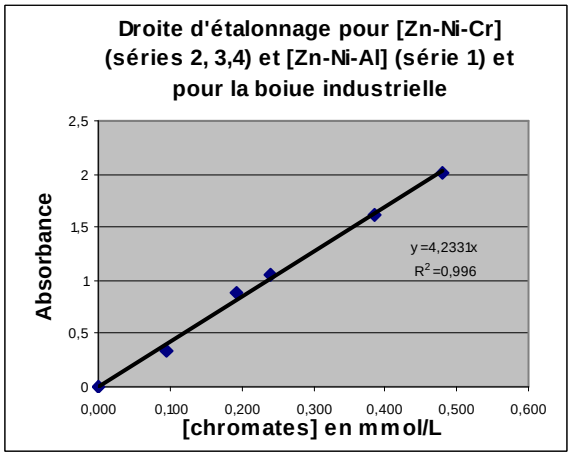
[Zn-Ni-Cr] pour la série 1

[Cr ^{VI}] en mg/L dans les étalons	[Cr ^{VI}] en mmol/L dans les étalons	[chromates] en mmol/L	absorbance mesurée A
0	0,000	0,000	0
5	0,096	0,096	0,335
10	0,192	0,192	0,826
15	0,288	0,288	1,243
20	0,385	0,385	1,666
25	0,481	0,481	2,07
R^2			0,998



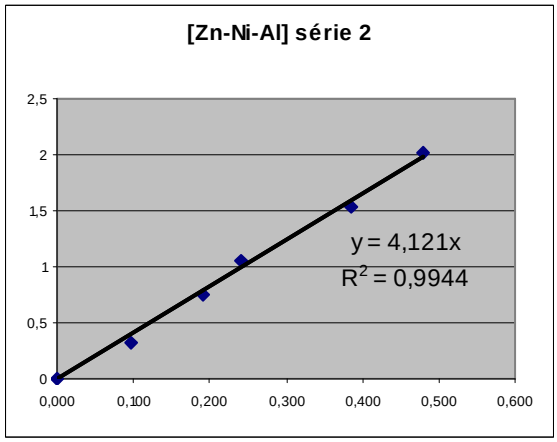
[Zn-Ni-Cr] pour les séries 2, 3 et 4 + [Zn-Ni-Al] pour la série 1+ boue industrielle + cinétique d'adsorption

[Cr ^{VI}] en mg/L dans les étalons	[Cr ^{VI}] en mmol/L dans les étalons	[chromates] en mmol/L	absorbance mesurée A
0	0,000	0,000	0
5	0,096	0,096	0,34621
10	0,192	0,192	0,885
12,5	0,240	0,240	1,0585
20	0,385	0,385	1,61
25	0,481	0,481	2,013
R^2			0,996



[Zn-Ni-Al] pour la série 2

[Cr ^{VI}] en mg/L dans les étalons	[Cr ^{VI}] en mmol/L dans les étalons	[chromates] en mmol/L	absorbance mesurée A
0	0,000	0,000	0
5	0,096	0,096	0,32553
10	0,192	0,192	0,75537
12,5	0,240	0,240	1,060049
20	0,385	0,385	1,53003
25	0,481	0,481	2,0195
R^2			0,996

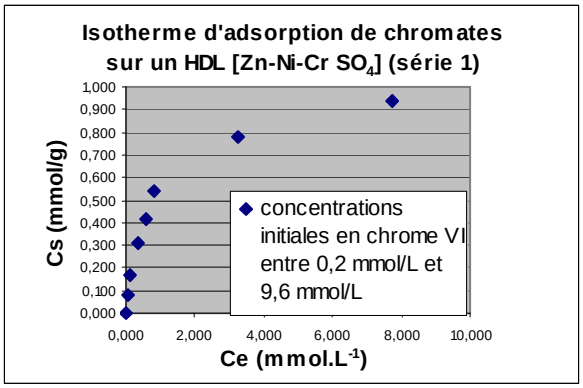


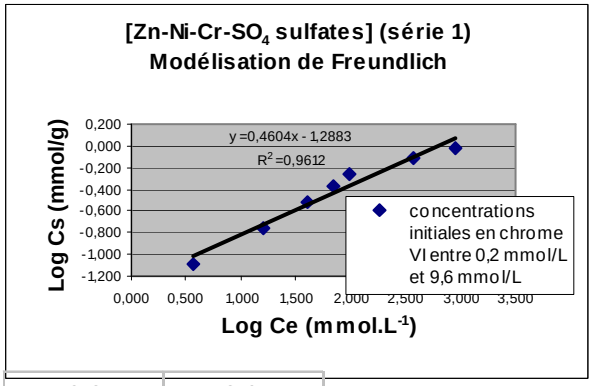
pour calcul de Cs : Ce (mmol/L) *(volume solution en L/ masse HDL en g)

II) Mesure

[Zn-Ni-Cr] pour la série 1

[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs**	Ce/Cs	log Ce	log Cs
0	0,0	0	0,0	sans	0	0,000	0,000	0,000	0,000			
10	0,2	22	0,2	sans	0,139	0,032	0,160	3,752	0,080	46,904	0,574	-1,097
25	0,5	56	0,5	sans	0,585	0,136	0,345	15,789	0,172	91,619	1,198	-0,764
50	1,0	112	1,0	par 10	1,487	0,346	0,616	40,133	0,308	130,395	1,604	-0,512
75	1,4	167	1,4	par 10	0,259	0,603	0,840	69,902	0,420	166,493	1,844	-0,377
100	1,9	223	1,9	par 10	0,36	0,838	1,085	97,161	0,543	179,021	1,987	-0,265
250	4,8	558	4,8	par 20	1,398	3,253	1,555	377,310	0,778	485,281	2,577	-0,109
500	9,6	1115	9,6	par 20	1,664	7,743	1,872	898,204	0,936	959,492	2,953	-0,029

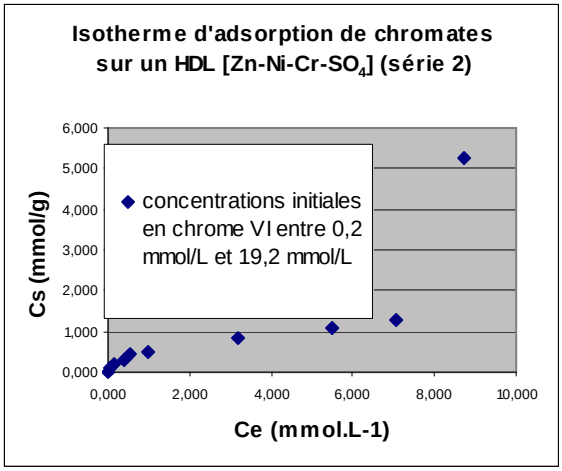


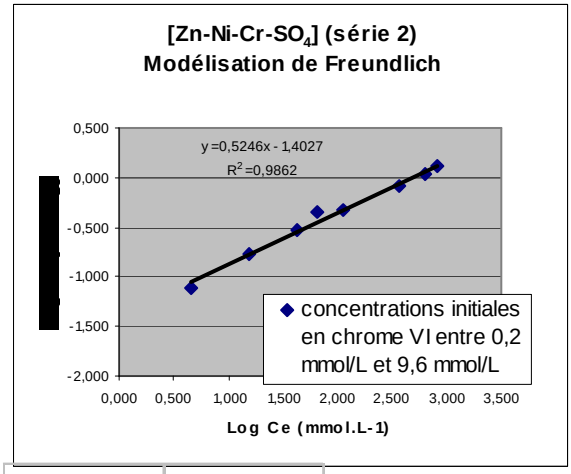


K_f = 0,27	n_f = 2,05

[Zn-Ni-Cr] pour la série 2

[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs**	Ce/Cs	log Ce	log Cs
0	0,0	0	0,0	sans	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
10	0,2	22	0,2	sans	0,170	0,040	0,152	4,664	0,076	61,332	0,669	-1,119
25	0,5	56	0,5	sans	0,569	0,135	0,346	15,602	0,173	90,117	1,193	-0,762
50	1,0	112	1,0	par 5	1,573	0,372	0,590	43,105	0,295	146,133	1,635	-0,530
75	1,4	167	1,4	par 5	0,471	0,556	0,886	64,496	0,443	145,538	1,810	-0,353
100	1,9	223	1,9	par 25	0,817	0,964	0,959	111,873	0,479	233,396	2,049	-0,319
250	4,8	558	4,8	par 25	0,535	3,162	1,646	366,777	0,823	445,705	2,564	-0,085
400	7,7	892	7,7	par 25	0,930	5,495	2,197	637,444	1,099	580,258	2,804	0,041
500	9,6	1115	9,6	par 50	1,194	7,049	2,567	817,640	1,283	637,097	2,913	0,108
1000	19,2	2231	19,2	par 50	0,739	8,725	10,506	1012,064	5,253	192,663	3,005	0,720

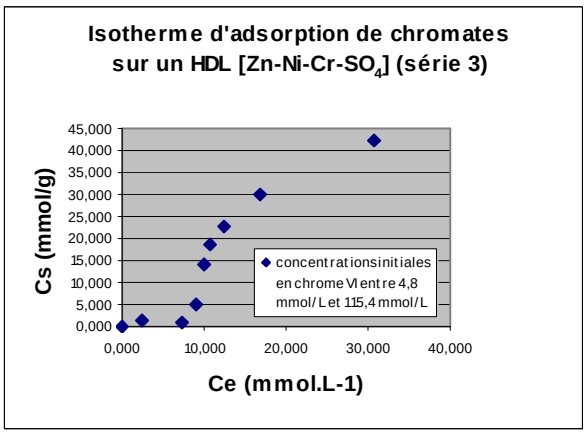


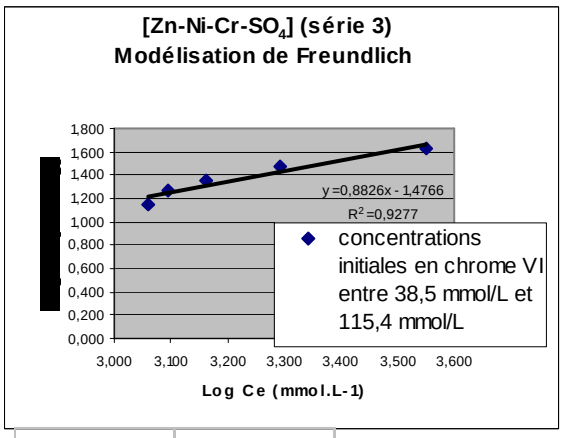


K_f = 0,25 n_f = 1,91

[Zn-Ni-Cr] pour la série 3

[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs**	Ce/Cs	log Ce	log Cs
0	0,0	0	0,0	par 50	0,006	0,002	-0,002	0,176	-0,001			
250	4,8	558	4,8	par 50	0,209	2,472	2,336	286,760	1,168	245,553	2,458	0,067
500	9,6	1115	9,6	par 25	0,627	7,406	2,210	859,059	1,105	777,535	2,934	0,043
1000	19,2	2231	19,2	par 100	1,508	8,905	10,326	1032,959	5,163	200,071	3,014	0,713
2000	38,5	4462	38,5	par 100	0,418	9,883	28,579	1146,408	14,289	80,228	3,059	1,155
2500	48,1	5577	48,1	par 100	0,456	10,771	37,306	1249,389	18,653	66,980	3,097	1,271
3000	57,7	6692	57,7	par 100	0,531	12,555	45,138	1456,342	22,569	64,529	3,163	1,354
4000	76,9	8923	76,9	par 100	0,716	16,912	60,011	1961,787	30,006	65,381	3,293	1,477
6000	115,4	13385	115,4	par 100	1,301	30,732	84,653	3564,867	42,327	84,223	3,552	1,627

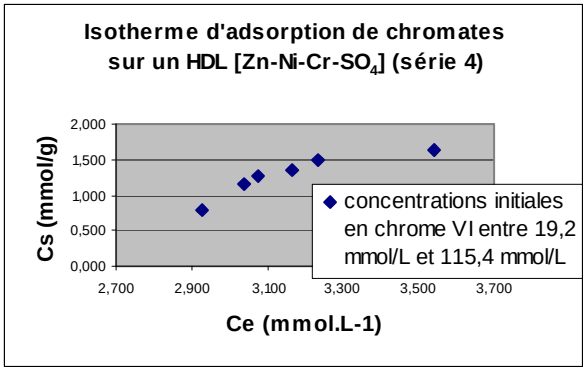




K_f = 0,24 n_f = 1,13

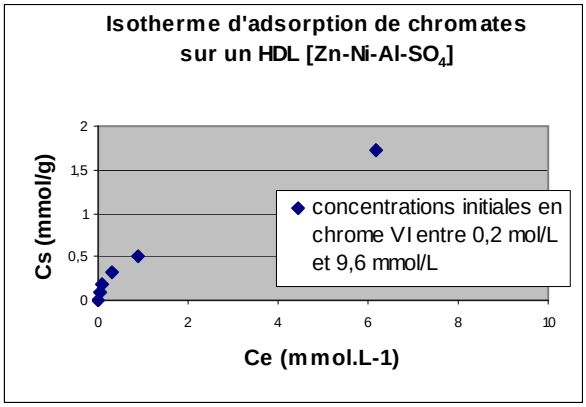
[Zn-Ni-Cr] pour la série 4

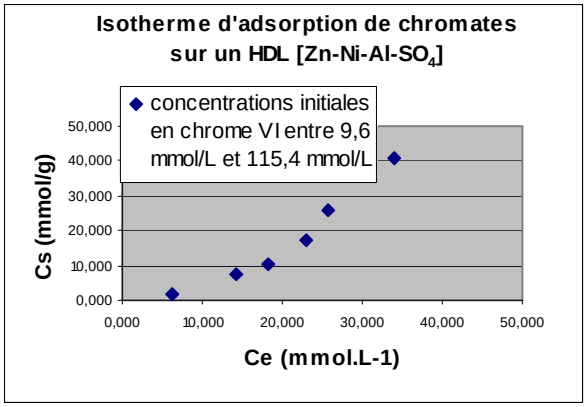
[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs**	Ce/Cs	log Ce	log Cs
0	0,0	0	0,0	par 100	0	0,00	0,00	0,00	0,00			
1000	19,2	2231	19,2	par 150	0,3072	7,26	11,97	841,82	5,99	140,612	2,925	0,777
2000	38,5	4462	38,5	par 50	0,26463	9,38	29,08	1087,75	14,54	74,800	3,037	1,163
2500	48,1	5577	48,1	par 50	0,86618	10,23	37,85	1186,80	18,92	62,718	3,074	1,277
3000	57,7	6692	57,7	par 100	1,0739	12,68	45,01	1471,41	22,50	65,385	3,168	1,352
4000	76,9	8923	76,9	par 100	0,62537	14,77	62,15	1713,71	31,07	55,148	3,234	1,492
6000	115,4	13385	115,4	par 100	1,2669	29,93	85,46	3471,70	42,73	81,251	3,541	1,631

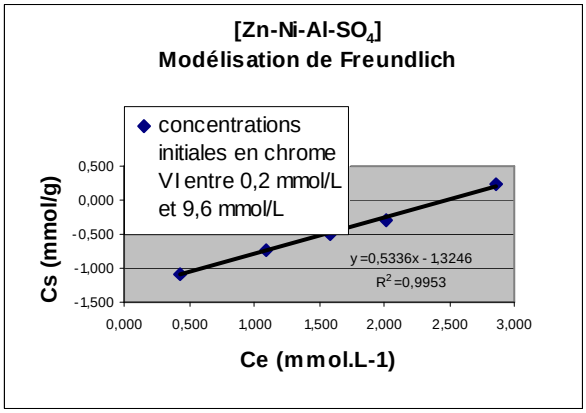


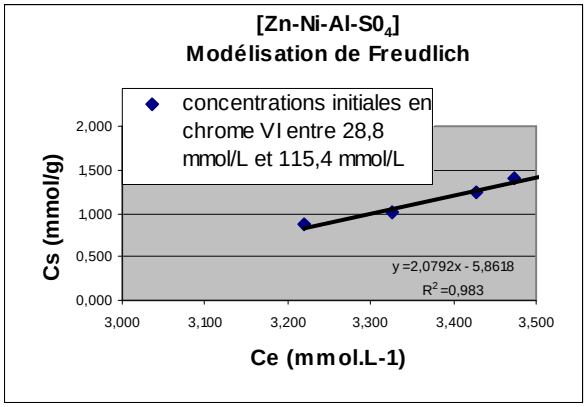
[Zn-Ni-Al]

[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente en chromates (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/L/g)	Ce/Cs	log Ce	Log Cs
0	0,0	0	0,0	sans	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
10	0,2	22	0,2	sans	0,096	0,024	0,169	2,731	0,084	32,369	0,436	-1,074
25	0,5	56	0,5	sans	0,434	0,106	0,374	12,336	0,187	65,896	1,091	-0,728
50	1,0	112	1,0	sans	1,360	0,333	0,628	38,659	0,314	123,065	1,587	-0,503
100	1,9	223	1,9	par 10	0,368	0,901	1,022	104,510	0,511	204,495	2,019	-0,292
500	9,6	1115	9,6	par 100	0,252	6,171	3,444	715,888	1,722	415,738	2,855	0,236
1500	28,8	3346	28,8	par 50	1,166	14,278	14,568	1656,290	7,284	227,391	3,219	0,862
2000	38,5	4462	38,5	par 100	0,745	18,254	20,208	2117,426	10,104	209,564	3,326	1,004
3000	57,7	6692	57,7	par 75	1,253	23,023	34,669	2670,725	17,334	154,071	3,427	1,239
4000	76,9	8923	76,9	par 50	2,096	25,679	51,244	2978,793	25,622	116,260	3,474	1,409
6000	115,4	13385	115,4	par 250	0,555	33,971	81,414	3940,581	40,707	96,803	3,596	1,610



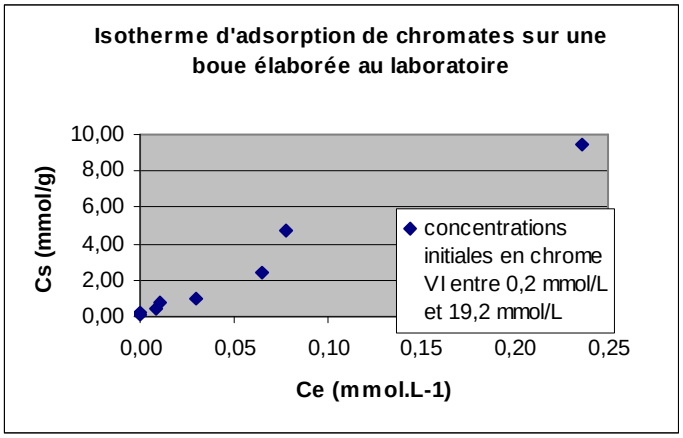






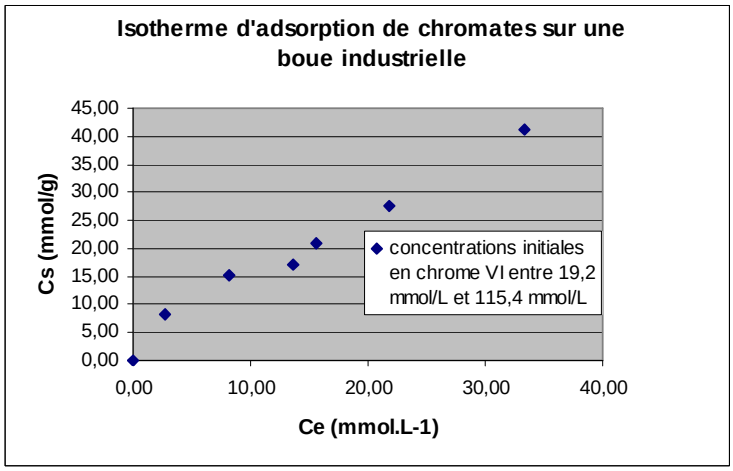
boue coprécipitée en laboratoire

[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs**	Ce/Cs	log Ce	log Cs
0	0,0	0	0,0	sans	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00			
10	0,2	22	0,2	0,01	0,00	0,00	0,19	0,02	0,10	0,232	-1,652	-1,017
25	0,5	56	0,5	0,02	0,00	0,00	0,48	0,04	0,24	0,186	-1,351	-0,619
50	1,0	112	1,0	0,42	0,01	0,01	0,95	0,94	0,48	1,965	-0,028	-0,322
75	1,4	167	1,4	0,56	0,01	0,01	1,43	1,25	0,72	1,745	0,097	-0,145
100	1,9	223	1,9	1,53	0,03	0,03	1,89	3,42	0,95	3,608	0,533	-0,024
250	4,8	558	4,8	3,41	0,07	0,07	4,74	7,62	2,37	3,213	0,882	0,375
500	9,6	1115	9,6	4,07	0,08	0,08	9,54	9,08	4,77	1,904	0,958	0,678
1000	19,2	2231	19,2	12,30	0,24	0,24	18,99	27,43	9,50	2,888	1,438	0,978



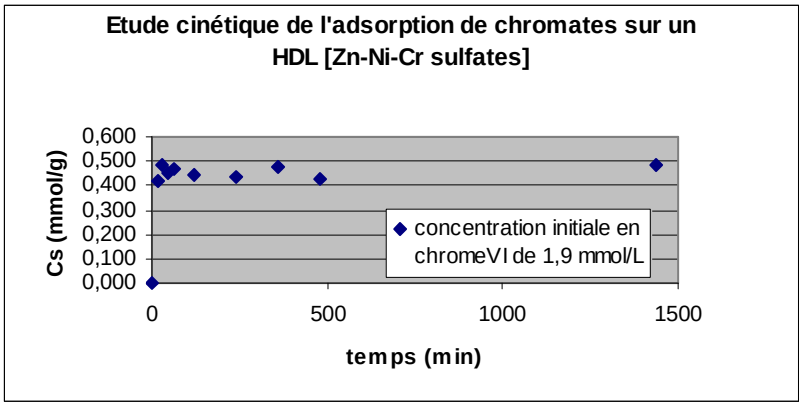
échantillon de boue industrielle

[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en Cr^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	dilution éventuelle	absorbance mesurée	concentration équivalente (mmol/L) **Ce**	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/g) **Cs**	Ce/Cs	log Ce	log Cs
0	0,0	0	0,0	sans	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00			
1000	19,2	2231	19,2	par 100	0,117	2,77	16,46	321,08	8,23	39,007	2,507	0,915
2000	38,5	4462	38,5	par 100	0,345	8,15	30,31	945,65	15,15	62,400	2,976	1,181
2500	48,1	5577	48,1	par 100	0,575	13,59	34,48	1576,66	17,24	91,441	3,198	1,237
3000	57,7	6692	57,7	par 100	0,663	15,67	42,02	1817,76	21,01	86,515	3,260	1,322
4000	76,9	8923	76,9	par 100	0,922	21,79	55,13	2527,66	27,57	91,693	3,403	1,440
6000	115,4	13385	115,4	par 100	1,409	33,29	82,09	3861,92	41,05	94,087	3,587	1,613



Etude cinétique

Echantillon	Temps (min)	[ ] des solutions initiales en chrome^{VI} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en chrome^{VI} (mmol/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mg/L)	[ ] des solutions initiales en CrO_4^{2-} (mmol/L)	absorbance mesurée	dilution éventuelle	Ce (mmol/L)	concentration adsorbée (mmol/L)	Ce (en masse)	concentration adsorbée par une unité de masse HDL (mmol/L/g)
t1	0	0	0,0	0,0	0,0	-0,009		-0,002	0,002	-0,242	0,001
t2	15	100	1,9	223,1	1,9	0,891	par 5	1,091	0,832	126,552	0,416
t3	30	100	1,9	223,1	1,9	0,386	par 10	0,945	0,978	109,671	0,489
t4	45	100	1,9	223,1	1,9	0,834	par 5	1,021	0,902	118,447	0,451
t5	60	100	1,9	223,1	1,9	0,803	par 5	0,984	0,939	114,133	0,470
t6	120	100	1,9	223,1	1,9	0,850	par 5	1,041	0,882	120,797	0,441
t7	240	100	1,9	223,1	1,9	0,859	par 5	1,052	0,871	121,991	0,436
t8	360	100	1,9	223,1	1,9	0,393	par 10	0,962	0,961	111,589	0,481
t9	480	100	1,9	223,1	1,9	0,879	par 5	1,076	0,847	124,848	0,423
t10	1440	100	1,9	223,1	1,9	0,387	par 10	0,949	0,974	110,069	0,487



Références des annexes

Bahranowski K., Bielanska E., Janik R., Machej T. and Serwicka E.M., LDH-derived catalysts for complete oxidation of volatile organic compounds. Clay Minerals 34, 67-77., The Mineralogical Society. (1999).

Béranger G. et Mazille H., Revêtements et Traitements de surface. Approche technologique. M1426, 1-15., Techniques de l'Ingénieur. (2005).

Boniou A. et Le Ber D., Traitement et revêtement des métaux Une sous-traitance de proximité qui s'adapte aux défis environnementaux. Le 4 Pages des statistiques industrielles n°211, 1-4.(2005).

Cardoso L.P., Tronto J., Crepaldi E.L. and Valim J.B., Removal of benzoate anions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides. Mol.Cryst.Liq.Cryst. 390, 49-56., Taylor and Francis. (2003).

Carja G. and Niiyama H., Effect of V3+/Fe2+ substitution on the selective catalytic reduction of NO by ammonia over mixed oxides derived from layered double hydroxides . Environmental Engineering and Management Journal, 1, 155-159 (2002)

Corma A., Palomares A.E and Rey F., Applied Catalysis B, 4, (1994).

Corma A., Palomares A.E, and Marquez F. "Simultaneous catalytic removal of SOx and NOx with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FFC units." Journal of Catalysis 170.1. 140-49 (1997).

Crepaldi E.L., Pavan P.C., and Valim J.B. "Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides." Journal of the Brazilian Chemical Society Feb. 2000: 64-70.

Crepaldi E.L., Tronto J., L.P.Cardoso and Valim J.B., Sorption of terephtalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. Colloids and Surfaces A : Physiochem.Eng.Aspects 211, 103-114., Elsevier. (2002).

Forano C. Environmental Remediation Involving Layered Double Hydroxides.Clays surfaces. Ed. Wypych F. 2005.

Guillais J-C., Traitements de surface. Aspects économiques et perspectives. [M1422], 1-5., techniques de l'Ingénieur. (1999).

Hibino T and Tsunashima A, Calcination and rehydration behavior of Mg-Fe-CO3 hydrotalcite-like compounds. Journal of Materials Science Letters, 19, 1403-1405 (2000)

Kannan S., Velu S., Ramkumar V. and Swamy C.S., Synthesis and physicochemical properties of cobalt aluminium hydrotalcites. Journal of Materials Science 30, 1462-1468., Chapman et Hall. (1995).

Lazaridis N.K. and Asouhidou D.D, Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO3 hydrotalcite. Water Research 37, 2875-2882., Elsevier. (2003).

OIML, Spectromètres d'absorption atomique pour la mesure des polluants métalliques dans l'eau. Paris, (1991).

OIML, Spectromètres à émission atomique de plasma couplé inductivement pour le mesurage des polluants métalliques dans l'eau. Paris, (1995).

Orthman J., Zhu H.Y. and Lu G.Q., Use of anion clay hydrotalcite to remove colored organics from aqueous solutions. Separation and Purification Technology, 31, 53-59 (2003)

Qian Min Zeng Hua C., Journal of Materials Chemistry, 7, 493-499 (1997)

Rigaud J., Traitements de surfaces. Epuration des eaux. 1-287.Lyon, SITS. (1998).

Robinson T., MucMullan G., Marchant R. and Nigam P., Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technology, 77, 247-255 (2001)

Shannon A., Rey F., Sankar G., Thomas J.M., Maschmeyer T., Waller A.M., Palomares A.E., Corma A., Dent A.J. and Greaves G.N, Hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper : catalysts for the removal of nitric oxide. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 92, 4331-4336 (1996)

SATS, Formation à la maîtrise de l'environnement dans les ateliers de traitements de surface. 3-324.(1999a).

SATS, Les métiers. Paris, SATS. (1999b).

Vaccari A. Clays and catalysis : a promising future. Applied Clay Science 14 (1999): 161-98.---. Hydrotalcite-type anionic clays (layer double hydroxides) as precursors of both catalysts and catalyst supports. Advances in Science and Technology (Faenza, Italy) 16 (1999): 571-84.

Villa M.V., Sanchez-Martin M.J., and Sanchez-Camazano M. "Hydrotalcites and organo-hydrotalcites as sorbents for removing pesticides from water." J.Environ.Sci Health 1999: 509-25.

Zhao H. and Vance G.F., Selectivity and molecular sieving effects of organic compounds by a cyclodextrin-pillared layered double hydroxide. Clays and clay minerals, 46, 712-718 (1998)

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

N° d'ordre : 430 SGE

Adeline TATANGELO

Precipitation of heavy metals in mixture optimization and obtained hydroxide sludge valorisation : application to the effluents of surface treatment

Sciences and engineering of the environment

Metal finishing, heavy metals, precipitation, soda, models, sludge valorisation, Lamellar Double Hydroxides

Abstract

Surface treatment generates an important part of French industrial pollution. Effluents contain a mixture of toxic heavy metals, such as nickel, zinc or chromium. In order to comply with regulation, theses pollutants have to be eliminated before discharge into the environment. The most used process is the hydroxide precipitation with soda or lime. It allows satisfying results in terms of discharge thresholds.

Mainly based on craftsmanship, the optimization of the depuration process is then limited. But, facing regulations becoming more and more strict and having to consider the best available technologies, metal finishers must take care of the optimisation of the metal mixture precipitation efficiency Even if there is a lot of research works concerning heavy metals alone in solution, studies on heavy metals mixtures are much limited.

Then, second degree mathematical models are built linking the precipitation efficiency to the operating conditions (pH, cation proportion, agitation speed and duration) for bimetallic synthetic solutions of zinc, nickel and chromium^{III}. The given results allow to deduce the optimal pH of precipitation for the metal proportion rates. In spite of conclusive validation results, it appears that models concerning the two divalent metals in mixture with chromium^{III} are not really satisfying. The quadratic mathematical model seem not to be adapted.

Moreover, results shows that the chromium^{III} reduces the optimal precipitation pH of zinc and nickel down to 6.4, its own precipitation pH. A pH of 10 allows the zinc and nickel precipitation, in mixture, particularly in a 50/50 rate. In terms of industrial application, this results into the possibility and the interest (reactive economy) to simultaneously precipitate in one hand the chromium with the zinc or the nickel, and on the other hand the zinc and the nickel together. The pilot scale tests confirm the laboratory scale results.

The optimisation of the precipitation step in its wholeness includes also the valorisation of the generated hydroxide sludge. Lamellar Double Hydroxides (LDH) are compounds with unique properties permitting among other applications, the absorption of heavy metals. The analysis of industrial sludge and of laboratory sludge generated from industrial effluents showed the presence of structure close to LDH. The possibility of using industrial sludge for absorbing chromates have been exposed by our research work. This exploring phase is promising and opens interesting perspectives for the valorisation of hydroxide sludge.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

N° d'ordre : 430 SGE

Adeline TATANGELO

Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxydes métalliques obtenues : Application aux effluents de traitement de surfaces

Sciences et génie de l'environnement

Traitement de surfaces, métaux lourds, précipitation, soude, modèles, valorisation des boues, Hydroxydes Doubles Lamellaires

Résumé

Le traitement de surfaces est responsable d'une part importante de la pollution industrielle française. L'activité génère entre autre des métaux lourds toxiques en mélange (zinc, nickel, chrome, etc.) que la réglementation impose d'éliminer, avant rejet dans le milieu récepteur. La précipitation sous forme d'hydroxydes est le procédé le plus utilisée et donne des résultats satisfaisants, aux regards des seuils de rejet actuels.

Mais face à une évolution constante de la réglementation vers des seuils plus sévères et l'obligation de cadrer avec les Meilleures Techniques Disponibles, l'optimisation du rendement de la précipitation de métaux en mélange, revêt un enjeu important pour les traiteurs de surfaces, souvent demandeurs pour l'amélioration de leur procédé, plutôt basé sur le savoir-faire. Alors que de nombreux travaux concernent les métaux seuls en solution, les études sur les mélanges métalliques sont en effet limitées.

Une modélisation mathématique du second degré, est établie entre le rendement de précipitation et les conditions opératoires (pH, proportion en cations, vitesse d'agitation et temps) pour des solutions synthétiques bimétalliques de zinc, nickel et chrome trivalent. Les résultas obtenus permettent de connaître les pH optimaux de précipitation, selon les rapports de proportion entre les métaux. Malgré les résultats de validation concluants, il apparaît que le modèle quadratique ne soit pas adapté pour les deux métaux divalents en mélange avec le chrome^{III}.

De plus, les résultats ont montré que le chrome trivalent abaisse le pH optimal de précipitation du zinc et du nickel vers 6,4, son propre pH de précipitation. Un pH de 10 permet la précipitation du zinc et du nickel, en mélange, en particulier s'ils sont dans des proportions 50/50. Il en résulte, dans l'optique d'une application industrielle, la possibilité et un intérêt (économie de réactif) de précipiter simultanément le chrome avec le zinc ou le nickel d'une part et le zinc et le nickel d'autre part. Les résultats obtenus en laboratoire sont confirmés par les essais pilote.

L'optimisation de l'étape de précipitation dans son ensemble englobe également la valorisation des boues d'hydroxydes formées. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) sont des composés aux propriétés uniques permettant parmi d'autres applications, le piégeage de métaux lourds. L'analyse de boues industrielles et de boues formées en laboratoire à partir d'effluents industriels a montré la présence de structures se rapprochant des HDL. Nos travaux ont ainsi mis en évidence la possibilité d'utiliser des boues industrielles pour le piégeage de chromates. Cette phase exploratrice est prometteuse et ouvre des perspectives intéressantes de valorisation des boues d'hydroxydes industrielles.