



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies  
Hydraulique  
Hydraulique Urbaine

Réf. : HU26/2018

---

Présenté et soutenu par :  
**ABDELLAOUI Aicha**

Le : dimanche 24 juin 2018

## Etude de l'élimination du cuivre par précipitation chimique

---

### Jury :

Mlle. GUERGAZI Saâdia	Pr	Université de Biskra	Président
M. OUAKOUAK Abdelkader	MCB	Université D'EL Oued	Examineur
Mme. YUCEF Leila	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

# Remerciements

Je remercie DIEU tout puissant de m'avoir donné le courage pour achever ce modeste travail .

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (**LARHYSS**), à l'Université de Biskra, sous la direction de madame **GUERGAZI Saâdia** .

Que madame **GUERGAZI Saâdia**, professeur à l'université de Biskra, veuille accepter l'expression de mes sincères reconnaissances pour m'avoir accueilli au laboratoire.

Mes sincères remerciements à ma directrice de mémoire **YOUCEF Leila**, professeur à l'université de Biskra, département de génie civil et d'hydraulique, pour ça patience, son soutien, sa confiance et son encadrement incontestable.

Je tiens à remercier également mon Co- encadreur **BENALIA Mohamed Charif**, Doctorant en hydraulique, Pour le suivi au cours de la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire, son soutien et ses conseils.

Mes remerciements vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils vont porter à ce travail.

Je remercie également très sincèrement Mme **Ounoki Samira** et Mme **REZEG Assia** , Maîtres de conférences B, à l'université de Biskra, département de génie civil et d'hydraulique, pour leurs encouragements.

J'exprime toute ma gratitude à tous les chercheurs et doctorants du laboratoire (**LARHYSS**), en particulier Monsieur **OUAKOUAK Abdelkader**, Maître de conférences B, à l'université D'El Oued, département de génie civil et d'hydraulique, pour leur présence et leur aide.

Enfin, je voudrais remercier tous ceux qui m'ont soutenu ou aidé de près ou de loin.

## Résumé

Cette étude a pour objectif de tester l'élimination du cuivre en solutions synthétiques par utilisation individuelle de la chaux ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), de la soude ( $\text{NaOH}$ ) et du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Pour chaque réactif utilisé, on a constaté une amélioration du rendement d'élimination du cuivre ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/l}$ ) avec l'augmentation de la dose du réactif (5 à 800 mg/l) qui peut atteindre plus que 90 %. L'efficacité du traitement a subit une nette diminution dans l'intervalle de concentration initiale en cuivre allant de 10 à 300 mg/l en présence de 80 mg/l du réactif. Le pH de traitement (2 à 6) influe considérablement sur le rendement d'élimination du cuivre. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH dépassant 6, milieu favorable de la précipitation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sous forme d'hydroxyde.

Il semble selon les résultats obtenus que la chaux a permis d'aboutir à une meilleure efficacité d'élimination du cuivre par rapport aux autres réactif testés.

**Mots clés :** Cuivre, précipitation chimique,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار إزالة النحاس في محاليل محضرة بالاستخدام الفردي للجير  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، هيدروكسيد الصوديوم ( $\text{NaOH}$ ) و كربونات الصوديوم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

من أجل كل مادة كيميائية مستخدمة، لاحظنا تحسن في مردود إزالة النحاس ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ مغ/لتر}$ ) مع زيادة تركيز المادة الكيميائية (5 إلى 800 مغ/لتر) يمكن أن تصل إلى أكثر من 90%. فعالية المعالجة أبدت انخفاضا ملحوظا في مجال التركيز الأولي للنحاس بين 10 إلى 300 مغ/لتر بإضافة 80 مغ/لتر من المادة الكيميائية المتفاعلة. الأس الهيدروجيني لعملية المعالجة (2 إلى 6) له أثر كبير على مردودية إزالة النحاس. تم الحصول على أقصى مردود عند درجة الحموضة تزيد عن 6، وهو وسط ملائم لترسب أيونات  $\text{Cu}^{2+}$  على شكل هيدروكسيد.

وفقا للنتائج التي تم الحصول عليها يبدو أن الجير أدى إلى كفاءة أفضل لإزالة النحاس مقارنة بغيره من المواد الكيميائية المدروسة.

**الكلمات المفتاحية:** النحاس، الترسيب الكيميائي،  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ،  $\text{NaOH}$ ،  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	01
------------------------------------	----

## Première partie : Etude bibliographique

### **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique sur le cuivre**

1.1. Introduction.....	03
1.2. Caractéristique chimique du cuivre Caractéristique chimique du cuivre.....	03
1.3. Présence et effet du cuivre sur l'environnement .....	05
1.4. Effets de cuivre sur la santé .....	07
1.5. Normes de rejet et de potabilité .....	09
1.6. Etat de connaissance sur la pollution des eaux naturelles en Algérie par le cuivre. ....	10
1.7. Conclusion .....	12

### **Chapitre 2 : Procédés d'élimination du cuivre**

2.1. Introduction.....	13
2.2. Elimination du cuivre par coagulation floculation .....	13
2.3. Elimination du cuivre par adsorption .....	14
2.4. Elimination du cuivre par échange d'ions et par des procédés membranaires.....	15
2.5. Elimination du cuivre par biosorption .....	16
2.6. Elimination du cuivre par précipitation chimique .....	16
2.6.1. Précipitation chimique Sous forme d'hydroxydes .....	17
2.6.1.2. Résultats des travaux de recherche .....	18
2.6.1.3. Limites d'utilisation de la précipitation des hydroxydes .....	19
2.6.2. Précipitation de carbonates .....	20
2.6.2.1. Mécanismes de précipitation des carbonates .....	20
2.6.2.2. Résultats des travaux de recherche .....	21
2.6.3. Précipitation des sulfures .....	22
2.6.3.1. Mécanismes de précipitation .....	22
2.6.3.2. Résultats des travaux de recherche .....	22
2.7. Conclusion .....	23

## **Deuxième partie : Etude expérimentale (Essais de précipitation)**

### **Chapitre 1 : Procédure expérimentale**

1.1. Introduction.....	24
1.2. Solutions mères .....	24
1.2.1. Solution mère du cuivre .....	24
1.2.2. Solutions mères de Ca(OH) <sub>2</sub> , NaOH et Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	24
1.3. Caractéristiques physico-chimiques du milieu de dilution .....	24
1.4. Méthode de dosage du cuivre dans les échantillons d'eau .....	25
1.5. Détermination du pH .....	27
1.6. Dosage des paramètres physico-chimiques de l'eau .....	27
1.7. Description des essais de précipitation .....	29
1.8. Conclusion.....	30

### **Chapitre 2 : Résultats et discussion**

2.1. Introduction.....	31
2.2. Résultats et discussion .....	31
2.2.1. Effet de la dose du réactif de précipitation.....	31
2.2.2. Effet de la teneur initiale en cuivre (Cu <sup>2+</sup> ) .....	37
2.2.3. Effet du pH initial .....	39
2.3. Conclusion.....	41

<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>42</b>
---------------------------------	-----------

<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>44</b>
---	-----------

## Liste des Figures

Figure	Titre	Page
<b>01</b>	Solubilité des ions métalliques en fonction du pH	<b>05</b>
<b>02</b>	Variations de la teneur en cuivre au cours des trois campagnes dans la région de Berrahal (Nord-Est de l'Algérie)	<b>11</b>
<b>03</b>	Solubilité des hydroxydes métalliques en fonction du pH	<b>17</b>
<b>04</b>	Lait de chaux en agitation	<b>24</b>
<b>05</b>	Appareillage utilisé pour le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau	<b>25</b>
<b>06</b>	Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions $\text{Cu}^{2+}$	<b>26</b>
<b>07</b>	pH mètre utilisé pour mesurer le pH des échantillons d'eau	<b>27</b>
<b>08</b>	Conductimètre utilisé pour mesurer la conductivité	<b>28</b>
<b>09</b>	Photomètre Palintest utilisé pour mesurer les concentrations des sulfates $\text{SO}_4^{2-}$	<b>28</b>
<b>10</b>	Spectrophotomètre à flamme utilisé pour mesurer les concentrations des $\text{Na}^+$ et $\text{K}^+$	<b>29</b>
<b>11</b>	Floculateur utilisé pour les essais de précipitation	<b>29</b>
<b>12</b>	Filtration sous vide	<b>30</b>
<b>13</b>	Evolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction de la dose du réactif	<b>31</b>
<b>14</b>	Evolution du pH final des solutions traitées en fonction de la dose du réactif	<b>32</b>
<b>15</b>	Evolution de la teneur résiduelle en cuivre en fonction de la dose de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ utilisée	<b>32</b>
<b>16</b>	Evolution de la teneur résiduelle en cuivre en fonction de la dose de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ utilisée	<b>33</b>
<b>17</b>	Evolution de la teneur résiduelle en cuivre en fonction de la dose de $\text{NaOH}$ utilisée	<b>33</b>
<b>18</b>	Formation de l'hydroxyde du métal en présence de $\text{NaOH}$	<b>34</b>

<b>19</b>	Solubilité théorique de l'hydroxyde du cuivre	<b>34</b>
<b>20</b>	Solubilité conditionnelle de différents carbonates métalliques	<b>36</b>
<b>21</b>	Effet de l'injection de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ sur l'efficacité de l'élimination des métaux lourds ( $[\text{CO}_3^{2-}] / \text{métal} = 1:1$ , température ambiante)	<b>37</b>
<b>22</b>	Evolution de l'efficacité du traitement en fonction de la teneur initiale en cuivre	<b>38</b>
<b>23</b>	Comparaison entre les teneurs résiduelles en cuivres pour chaque réactif en fonction de la variation de la teneur initiale en cuivre ( $[\text{Réactif}]_0 = 80 \text{ mg/l}$ ).	<b>38</b>
<b>24</b>	Comparaison entre les pH finals des solutions traitées ( $[\text{Réactif}]_0 = 80 \text{ mg/l}$ )	<b>39</b>
<b>25</b>	Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du cuivre	<b>40</b>
<b>26</b>	Variation de la teneur résiduelle en cuivre en fonction du pH initial de la solution	<b>40</b>
<b>27</b>	Variation du pH final après ajustement du pH initial de la solution et ajout de $80 \text{ mg/l}$ du réactif	<b>41</b>

## Liste des Tableaux

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>01</b>	Propriétés chimiques du cuivre	<b>03</b>
<b>02</b>	États d'oxydations du cuivre	<b>05</b>
<b>03</b>	Concentrations en cuivre d'une eau potable (Législation Française, OMS)	<b>09</b>
<b>04</b>	Normes du cuivre selon l'OMS	<b>09</b>
<b>05</b>	Norme Algérienne concernant le cuivre dans les rejets d'effluents liquides industriels	<b>09</b>
<b>06</b>	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau utilisée comme milieu de dilution	<b>25</b>
<b>07</b>	Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du cuivre	<b>26</b>
<b>08</b>	Méthodes de dosages pour l'évaluation de la qualité physico-chimique de l'échantillon d'eau traitée	<b>28</b>



## Introduction générale

Le cuivre, classé parmi les métaux lourds, est présent naturellement dans l'environnement à l'état de trace. Cependant, le cuivre peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, rejets industriels, épandage de boues de stations d'épuration...) (O.M.S, 2015).

Les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire (Benguella et Benaïssa, 2002).

Le cuivre, à très faible dose, est un oligo-élément indispensable à la vie (Alloway et Ayres, 1997). Il est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'homme, causant la maladie de Wilson (Plumlee et Ziegler, 2003). La toxicité du cuivre se manifeste typiquement par le développement d'une cirrhose du foie avec des épisodes d'hémolyse et des dommages aux tubules rénaux, au cerveau et à d'autres organes. Les symptômes peuvent évoluer vers le coma, la nécrose hépatique, l'effondrement vasculaire et la mort (Winge et Mehra, 1990). Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ( $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) (Leckie et Davis, 1975) pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques (Alloway et ayres, 1997).

Quelques études en Algérie ont données une idée sur le danger de la pollution des eaux naturelles par les métaux lourds y compris le cuivre (Laidani et al, 2009 ; Kerboub et Fehdi, 2014 ; Belhadj, 2017). La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux au maximum admis. La mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques dans le but de la dépollution des eaux connaît un intérêt croissant

Une variété de procédés de traitements spécifiques pour l'élimination des métaux lourds avant leur rejet dans l'environnement ont été élaborés. Parmi ces procédés, on peut réaliser une simple précipitation des métaux sous forme de carbonates ou hydroxydes insolubles. Dans le traitement conventionnel, la précipitation chimique est la technique de choix pour l'élimination des métaux lourds dissous vue la simplicité de la mise en œuvre (Youcef et Achour, 2006 ; Mahmood et al, 2011 ; Youcef et Achour, 2014 ; Sharma et al, 2016).

L'objectif de ce travail est d'étudier les possibilités de l'élimination du cuivre dissous en solutions synthétiques par précipitation chimique à la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , à la soude (NaOH) et au

carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) individuellement, en étudiant l'effet de plusieurs paramètres réactionnels.

Cette étude sera présentée en deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur les caractéristiques du cuivre, la présence du cuivre dans les eaux et dans l'environnement, ses effets sur l'organisme et sur l'environnement. Sans oublier de donner une idée sur la réglementation concernant cet élément et sa présence dans les eaux naturelles Algériennes. Au cours de cette partie, dans un deuxième chapitre on donnera un aperçu sur les procédés d'élimination de ce polluant y compris les procédés de précipitation.

La deuxième partie du mémoire, concerne l'étude expérimentale qui sera réalisée au niveau du laboratoire (LARHYSS) du département de Génie civil et d'Hydraulique (Université de Biskra).

Un premier chapitre décrira le protocole expérimental suivi au cours des essais d'élimination du cuivre. Ainsi que les principales méthodes analytiques adoptées.

Dans un second chapitre nous présenterons les résultats des essais expérimentaux en essayant de donner des interprétations aux phénomènes observés.

En solutions synthétiques d'eau du robinet du laboratoire (eau souterraine), nous allons utiliser la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , à la soude ( $\text{NaOH}$ ) et au carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) individuellement comme réactif de précipitation. Différents paramètres réactionnels seront étudiés, la dose du réactif, l'effet la teneur initiale du cuivre, l'effet du pH initial de l'eau.

# *Première partie*

## **Etude bibliographique**

# *Chapitre 1*

## **Synthèse bibliographique sur le cuivre**

## 1.1. Introduction

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques (**Pichard, 2003**).

Dans l'environnement, cet élément peut être d'origine naturelle mais sa concentration généralement modifiée par les activités anthropiques génère d'importantes pollution quantification de cet élément est donc une donnée indispensable à l'estimation de son impact dans un environnement donné.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les caractéristiques physico-chimiques du cuivre, ses origines ainsi que ces effets sur la santé de l'homme et son environnement. Nous donnerons une idée sur sa présence dans les eaux. Nous indiquerons les normes requises concernant les teneurs admissibles dans les eaux destinées à la consommation et dans les eaux de rejets.

## 1.2. Caractéristique chimique du cuivre

Le cuivre est un élément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc) (**Safa, 2015**). Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau 1.

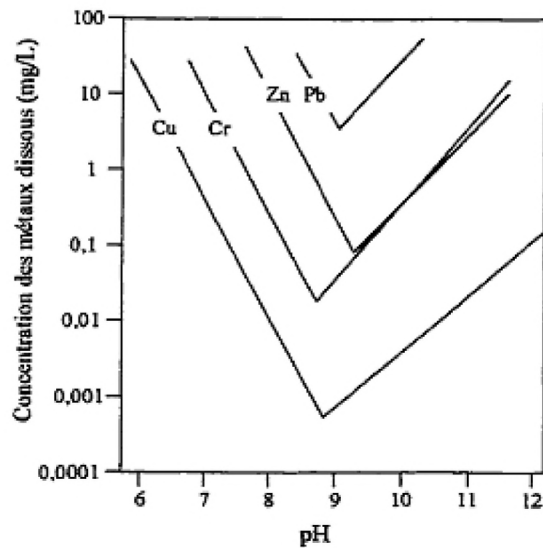
**Tableau 1** : Propriétés chimiques du cuivre (**Safa, 2015**)

Numéro atomique	29
Masse atomique (g/mol)	63,546
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	8,9 à 20°C
Température de fusion (°C)	1083
Température d'ébullition (°C)	2595

Le cuivre peut se présenter sous forme de métal, sous deux états d'oxydation : le cuivre(I) et le cuivre(II). Il existe également une forme instable du cuivre(III).

En solution aqueuse, le cuivre se trouve surtout sous la forme de l'ion cuivre(II), selon le pH, la température, la présence de bicarbonate et de sulfure et la possibilité de former des ligands avec des espèces organiques comme les acides humiques, fulviques et aminés, certains polypeptides et des détergents (**Stiff, 1971**). L'ion cuivre(I) à l'état libre peut exister en solution aqueuse seulement en concentrations extrêmement faibles et les seuls autres composés du cuivre(I) qui sont stables dans l'eau sont ceux qui sont très insolubles comme le chlorure ou le cyanure (**Cotton et Wilkinson, 1972**). Certains sels de cuivre(II), notamment le chlorure, le nitrate et le sulfate, sont solubles à un pH faible, dans des conditions oxydantes. Le carbonate, l'hydroxyde, l'oxyde et le sulfure sont moins solubles, en particulier à un pH égal ou supérieur à 7. Dans les eaux alcalines à forte teneur en gaz carbonique, le cuivre peut précipiter sous forme de carbonate de cuivre. (**N.A .S .D. H ,1977**).

Le cuivre possède trois valences, +1, +2, et +3, et les espèces les plus courantes sont les valences+1(ion cuivreux) et +2 (ion cuivrique). Le cuivre peut se trouver en solution sous forme d'ion cuivrique ou complexé avec des matières organiques ou inorganiques. Il peut aussi se lier à des sédiments, exister sous formes de précipités d'hydroxydes, de phosphates et de sulfates, ou encore s'adsorber sur des surfaces. Les quantités relatives des diverses espèces de cuivre dépend du pH et de la présence d'autres contaminants organiques. Le cuivre est plus soluble dans les eaux acides et précipite sous forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à un pH supérieur à 7. Au pH caractéristique de l'eau douce et à des concentrations typiques de carbone inorganique, la plus grande partie du cuivre soluble est présente sous forme de complexes de carbonates cuivriques. La figure1 présente la solubilité des ions métalliques dans l'eau en fonction du pH (**Marie, 1998 ; Krishnan et al., 1993**) et le tableau2 présente les états d'oxydations du cuivre les plus fréquemment rencontrés dans les eaux.



**Figure 1** : Solubilité des ions métalliques en fonction du pH (Krishnan et al., 1993)

**Tableau 2** : États d'oxydations du cuivre (Emsley et al., 1993)

$\text{Cu}^{\text{I}}$	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{CuCl}$ , $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
$\text{Cu}^{\text{II}}$	$\text{CuO}$ , $\text{CuCl}_2$ , $\text{Cu}(\text{aq})$ , $\text{Cu}^{2+}$ sels
$\text{Cu}^{\text{III}}$	$\text{K}_3[\text{CuF}_6]$

### 1.3. Présence et effet du cuivre sur l'environnement

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol (Lespagnol et al., 2003). Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé.

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières

soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer.

Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure.

Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que ce soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre (**Chaignon, 2001**). C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des microorganismes et des vers de terre (**Chaignon, 2001**).

La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations (**Arris, 2008**).

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants (**Boukrah, 2008 ; Mohan et al, 2006**). A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte (**Mohan et Singh, 2002**). La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème



particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables (**Naseem et Tahir, 2001**) . Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent (**Reddad et al,2002**).

Le cuivre et ses composés sont largement répandus dans la nature et l'on retrouve fréquemment du cuivre dans les eaux superficielles et dans certaines eaux souterraines. D'après les données NAQUADAT sur les on concentrations de cuivre dans les eaux superficielles et lacustres canadiennes relevées entre 1980 et 1983, les concentrations de cuivre extractibles variaient de 0,001 à 0,080 mg/L et elles dépassaient rarement 0,005 mg/L (**C. C .R. E .M, 1987**).

Le cuivre est un oligoélément indispensable à la synthèse de la chlorophyle et la croissance des plantes. Il joue un rôle important dans la production de graines, la résistance aux maladies et la régularisation de l'eau. Toutefois à des concentrations supérieures à 5 mol/L, il devient toxique pour les champignons, les algues, les mousses et les micro-organismes marins (**Santé Canada, 1992**).

Chez les poissons, le cuivre s'accumule dans le foie et les branchies, causant l'inhibition de la respiration (**Daigle, 1984**). Dans les milieux aquatiques, la forme sous laquelle se trouve le cuivre dépend du pH du milieu ainsi que la nature et la concentration des autres formes de cuivre présentes (**Santé Canada, 1992**).

#### **1.4. Effets de cuivre sur la santé**

Le cuivre réalise un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort (**Paulino et al, 2006**). Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la

santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol (**Emsley, 1993**). Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort (**Hosovski et al, 1990**)

Il existe peu de cas d'empoisonnements par le cuivre et ses sels. Les symptômes majeurs après ingestion sont en général des brûlures gastriques, des nausées, des vomissements, *et* des diarrhées (**Carson et al, 1987**). Il peut y avoir des lésions dans l'appareil gastro-intestinal un déclenchement d'anémie hémolytique. L'inhalation du cuivre produit des symptômes similaires à ceux du silicium tels que des imitations, des allergies et des dermatites. L'empoisonnement chronique au cuivre est très rare, sauf pour les personnes qui souffrent de la maladie de Wilson. Cette maladie est due à un désordre congénital causant l'accumulation du cuivre dans le foie, le cerveau, les reins, *ce* qui engendre une anémie hémolytique, des anomalies neurologiques et une opacité de la cornée. Il est à noter que L'Agence Internationale de la Recherche sur le Cancer n'a pas évalué à l'heure actuelle le potentiel cancérigène du cuivre. La dose létale de cuivre chez l'humain est de 250 mg (**Emsley et al, 1993**).

En général, le cuivre est plutôt considéré comme étant une substance chimique qui comporte des risques pour la faune aquatique et pour l'humain (**Sawyer et al, 1994**).

Le cuivre, à très faible dose est un élément essentiel pour le métabolisme humain. Il est nécessaire à de nombreuses réactions enzymatiques, à la synthèse de l'hémoglobine et la fonction immunitaire (**Lenoir, 2011 ; Santé Canada, 1992**). Toutefois, sa carence entraîne divers troubles cliniques, notamment des problèmes de croissance et des anomalies des tissus chez les nourrissons, ayant souffert d'un manque de cuivre durant la grossesse. Par contre, une absorption trop forte de cuivre provoque une intoxication pouvant causer la détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques. L'ingestion de plus de 15 mg de cuivre s'est révélée toxique pour les humains. Les symptômes d'une intoxication au cuivre se présentent sous forme de nausées et des vomissements, suivis du coma et, éventuellement, de la mort. L'organisation mondiale recommande un apport quotidien de 30

$\mu\text{g}/\text{kg}$  poids corporel par jour (ou  $2,1 \text{ mg}/\text{jour}$ ) dans le cas d'un homme adulte et de  $80 \mu\text{g}/\text{kg}$  poids corporel par jour pour les nourrissons (**Santé Canada, 1992**).

### 1.5. Normes de rejet et de potabilité

Les normes sont des valeurs limites fixées par la loi et établies en vertu de compromis entre demandes concurrentes. L'établissement de normes des métaux lourds présente un intérêt particulier. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains. Pour ce qui concerne la qualité des eaux, il existe deux types de normes : les normes de qualité des eaux, qui définissent les caractéristiques que doit présenter une masse d'eau selon son utilisation principale, et les normes concernant les effluents, qui fixent les charges polluantes limites qui peuvent être rejetées ponctuellement dans les eaux réceptrices (Tableaux 3 et 4).

**Tableau 3 :** Concentrations en cuivre d'une eau potable (Législation Française, OMS) (**Bourgeois, 2000**).

Elément	Décret n°2001-1220	Recommandations OMS
Cu	2,0 mg/l	2,0 mg/l

**Tableau 4 :** Normes du cuivre selon l'OMS (**WHO, 2004**).

Composé toxique	Concentration Maximum	Rejets industriels
Cuivre	50 $\mu\text{g}/\text{l}$	0,5 mg/l si rejet > 5 g/j

Le décret N°26 du 23 Avril 2006, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels (**JORA, 2006**) fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement (Tableau 5).

**Tableau 5 :** Norme Algérienne concernant le cuivre dans les rejets d'effluents liquides industriels (**JORA, 2006**)

Elément	Valeur limite (mg/l)
Cu	0,5

Selon le journal officiel de la république algérienne la teneur en cuivre dans les eaux de consommation ne doit pas dépasser  $2 \text{ mg}/\text{l}$  (**JORA, 2011**).

Différentes législations comme l’OMS (**Lenntech, 2006**), l’union européenne en 1998 ainsi que la norme française en 2003 (**Mahammedi, 2014**) exigent également une valeur limite de 2 mg/l de cuivre dans les eaux potables.

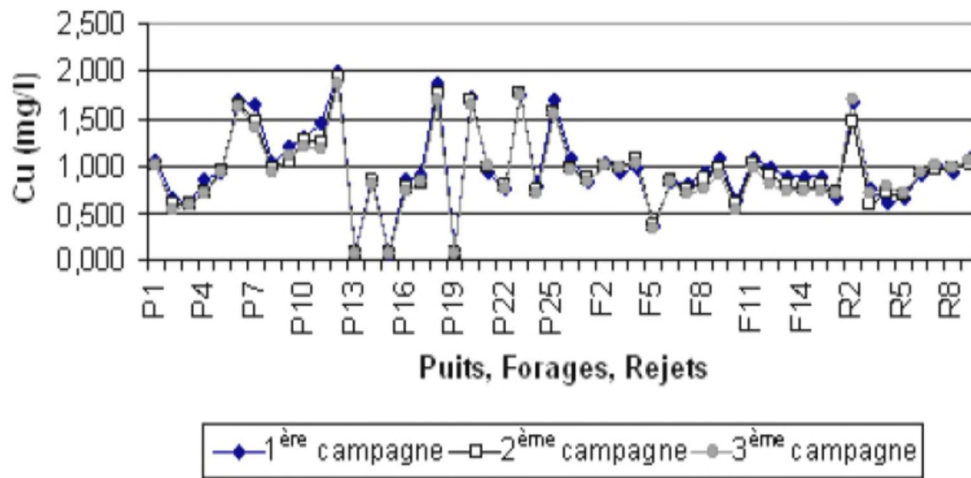
D’après les recommandations de la directive des communautés européennes, au-delà de 3mg/l peuvent apparaître des saveurs astringentes, des colorations et des corrosions (**Potelon et Zysman, 1998**). Cette même directive (CEE) indique comme niveau guide du cuivre dans l’eau destinée à la consommation humaine de 0,1mg/l (**Potelon et Zysman, 1998**). Par contre, l’OMS le fixe à 2 mg/l (**OMS, 2004**).

#### **I.6. Etat de connaissance sur la pollution des eaux naturelles en Algérie par le cuivre**

Suite au développement industriel et agricole ainsi que la mal gestion des eaux usées, le problème de pollution de quelques points d’eau en Algérie se pose actuellement.

-Selon **Benadda et al.( 2003)**, la présence de teneurs anormalement élevés d’indicateurs de pollution tel que  $\text{Cu}^{2+}$ , caractérise un état de pollution extrême des milieux récepteurs dans la plaine de Maghnia, Oued El Abbès et Oued Ouerdifou et surtout le barrage Hammam Boughrara (**Benadda et al.,2003**).

-Dans la région de Berrahal (Annaba, Nord-Est de l’Algérie), les eaux souterraines présentent également un risque potentiel particulièrement pour l’écosystème du lac Fetzara et pour les captages d’eau (AEP, irrigation et alimentation du bétail) (**Khelfaoui et al, 2012**). On remarquera que tous les échantillons prélevés possèdent des teneurs en cuivre qui ne dépassent pas la norme de potabilité de l’OMS (2 mg/l) dans tous les points mesurés, mais la norme algérienne des rejets qui est de 0,5 mg/l semble très sévère et ses valeurs se trouvent dépassées pour tous les rejets (Figure 2). La teneur minimale est de 0,065 mg/l au niveau du point P15 de la troisième campagne et la teneur maximale enregistrée au point P12 de la première campagne, avec une concentration de 1,98 mg/l.



**Figure 2 :** Variations de la teneur en cuivre au cours des trois campagnes dans la région de Berrahal (Nord-Est de l'Algérie) (**Khelifaoui et al, 2012**).

-**Kerboub et Fehdi (2014)** ont pu doser le plomb pendant une campagne menée en février 2012 dans la plaine d'El Kantara (Biskra). Pour la période de septembre 2011 la teneur en cuivre varie entre 0,06 mg/L et 0,32 mg/L, où les fortes concentrations coïncident avec la décharge publique. Pour la période de Février 2012, **Kerboub et Fehdi (2014)** ont remarqué que les teneurs en cuivre sont plus fortes (1,2 mg/L à 46,5 mg/L) suite au lessivage de la décharge et dépassent largement la norme (0,05-1,5 mg/L).

-Selon **Bougherara et al (2017)**, les quatre polluants (Cd, Pb Cu et Zn) sont retrouvés dans les boues de la station d'épuration d'Annaba avec des concentrations proportionnelles à celles annoncées dans le sol de la ville.

La présence de ces polluants dans une boue limite sa valorisation agricole. Le flux limite autorisé sur dix ans en cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc est respectivement de 0,15 kg/ha, 15 kg/ha, 15 kg/ha, 0,15 kg/ha, 3 kg/ha, 15 kg/ha et 45 kg/ha. Le facteur limitant dans notre étude est le cuivre. Sa concentration dans les boues est de 580 mg/Kg MS (0,58 Kg/tonne) et l'épandage est limité à un apport inférieur à 15 Kg/ha sur dix ans. La boue produite par la station d'épuration d'Annaba ne peut être utilisée qu'avec une quantité inférieure à 25,9 tonnes/ha sur dix ans (2,59 tonnes/ha sur un an) pour garder la pollution des terres agricoles en dessous des normes.

## 1.7. Conclusion

A partir de ce chapitre il en ressort que :

- Le cuivre est un élément minéral essentiel et bénéfique pour le métabolisme humain.
- L'exposition au cuivre, peut être naturelle ou anthropique par certaines industries ou des rejets urbains et par des activités agricoles. Cette exposition contribue de façon considérable à la ration quotidienne du cuivre chez l'homme à des degrés divers.
- Cet élément s'accumule dans les organismes vivants et surtout chez l'homme en provoquant des effets indésirables.
- Les différentes législations ont fixé une teneur limite concernant sa présence dans les eaux. Ce qui rend indispensable de l'éliminer des eaux de consommation ou de rejets dans le cas où sa teneur dépasse la norme.
- Selon les travaux de recherche consultés, le problème de pollution des eaux naturelles par cet élément se pose sérieusement en Algérie

# *Chapitre 2*

## **Procédés d'élimination du cuivre**

## 2.1. Introduction

Le cuivre est un des éléments essentiels pour le métabolisme humain. A fortes teneurs dans les eaux, la consommation de cet élément peut produire des effets indésirables pour l'être humain ou son environnement. Dans un tel cas, le cuivre doit être réduit à une concentration qui satisfait aux normes de rejet ou de potabilité. Pour cela, diverses méthodes de séparation du cuivre des solutions aqueuses existent. Elles sont basées sur des phénomènes d'échange d'ions, d'adsorption de biosorption et de précipitation. Nous allons présenter un bref inventaire des procédés les plus utilisés dans le domaine de traitement des métaux lourds. Nous développerons plus particulièrement les procédés de précipitation chimique.

## 2.2. Elimination du cuivre par coagulation floculation

La coagulation floculation proprement dite est une technique qui sert à l'élimination des états dispersés (**Lefebvre, 1990**). En plus des objectifs classiques (clarification des eaux), la coagulation floculation peut être utilisée pour éliminer de nombreux éléments tels que les matières organiques (**Guesbaya, 1998**), le fluor (**Achour et Youcef, 2002**), les phosphates (**Degrémont, 1989**), le cadmium (**Ouanoughi, 2004**), le cuivre (**Cousin, 1980**) ainsi que d'autres métaux lourds. Pour ce faire, des conditions bien précises doivent être prises en considération comme la nature et la dose de coagulant, le pH du milieu et la teneur initiale en élément à éliminer.

Les produits utilisés au cours de la coagulation floculation sont des produits qui neutralisent ou inversent les charges de surface des matières en suspension. Ces produits sont surtout des composés minéraux tels que le sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, chlorure d'aluminium, sulfate ferreux, chlorure de calcium ou de magnésium (**Beaudry, 1984**).

Le choix du coagulant se fait après une étude de l'eau en laboratoire, à l'aide de la technique des essais de Jar-Test.

Le traitement au sulfate d'aluminium permet d'obtenir un rendement d'élimination du cuivre allant de 90 % à 100 % (**D.N.H.W, 1993**). Selon **Hannah et al. (1977)** 700 µg de cuivre par litre d'eau brute peuvent être éliminés à 70 %.



Les travaux de **cousin (1980)** montrent que l'élimination de 40 mg/l de cuivre avec 70 mg/l de sulfate d'aluminium et 0,5 mg/l d'alginate de sodium permet d'atteindre un rendement de 85 %. Et si l'on rajoute 0,5 mg/l de bentonite, ce rendement s'améliore à 90 %.

L'utilisation de bentonite au moment de la floculation est apparue aussi efficace dans le cas d'une floculation au polychlorure basique d'aluminium qu'elle l'était dans le cas d'une floculation au sulfate d'aluminium (**Cousin, 1980**).

L'étude de **Singer et al. (1988)** a porté sur l'existence de deux mécanismes primaires d'élimination du cuivre faisant appel à la coagulation à l'aluminium et aux sels ferriques. Le cuivre lié aux matières organiques et aux argiles est adsorbé par  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  durant le procédé de coagulation-floculation. Le mécanisme dépend du pH et la concentration du complexant organique. Les auteurs ont calculé une élimination du cuivre de 99,8 % à un pH = 8, par coagulation aux sels ferriques, et de 98,7% à un pH= 8, par coagulation aux sels d'aluminium.

### 2.3. Elimination du cuivre par adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules organiques ou minérales.

Certaines argiles telle que les bentonites ont été testées pour l'élimination des métaux lourds (**Youcef et Achour, 2006, Ouakouak, 2017, Bouaziz et al, 2018**) de même pour les charbons actifs (**Lebrere et Mauro-Hun, 1994, Ouakouak et Youcef, 2016**).

Selon **Cousin (1980)**, la filtration sur charbon actif en grains permet d'atteindre 97 % d'élimination du cuivre. Par contre, **D.N.H.W (1993)** affirment que ce type de traitement n'atteint que 25 % d'élimination.

**Abollino et al., (2003)** ont entrepris une étude sur l'élimination d'ions métalliques (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni et Pb) sur une montmorillonite sodique KSF Aldrich (Capacité d'échange de cations 30 méq/100g). Les résultats d'essais ont montré que l'efficacité d'adsorption de ces métaux, parmi eux le  $\text{Cu}^{2+}$ , diminue avec la diminution du pH. La capacité totale d'adsorption de  $10^{-3}$  M de cuivre est de 3,04 mg/g soit 9,57 méq/100g à un pH de 5,5.

Une étude a été entreprise par **Djeribi et Hamdaoui (2004)** sur l'utilisation de la sciure de bois et des briques broyées comme matériau adsorbants du Cu (II) dans un réacteur fermé. A partir des résultats obtenus, le temps d'équilibre d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par les deux

matériaux était de 80 min et 55 min respectivement. Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels et une phase de fixation proprement dite. Les rendements d'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  étaient fonction du pH, de la température et de la salinité. La comparaison des paramètres d'adsorption montre que la sciure de bois présente des propriétés d'adsorption vis-à-vis du cuivre (II) plus intéressantes que la brique broyée.

Les travaux de **Ouakouak et Youcef (2016)** et **Youcef et al (2018)** confirment que l'étude de la cinétique d'adsorption a montré que l'équilibre d'adsorption du cuivre de charbon actif a été atteint au bout de 4 heures d'agitation avec un rendement de dépassant 80 % pour le CAP et pour le CAG respectivement. Pour les deux adsorbants testés, les rendements de rétention du cuivre augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH basiques. Pour les deux adsorbants testés, il semble que le CAP est légèrement plus efficace pour la rétention des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

#### 2.4. Elimination du cuivre par échange d'ions et par des procédés membranaires

La zéolite est une catégorie de minéraux alumino-silicatés, caractérisée par une structure permettant à une large gamme de molécules et ions de résider dans les cavités de sa structure cristalline. Elle se trouve dans plusieurs minerais dans le monde et peut être préparée synthétiquement (**Rajec et al., 1996**). La caractéristique chimique la plus remarquable des zéolites est leur large capacité d'échange cationique. Parmi les minéraux les plus connues de la zéolite, on peut citer la clinoptilolite. Selon **Zamzow et al. (1990)** l'ordre d'affinité de la clinoptilolite pour les métaux est :

$\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cs} > \text{Cu(II)} > \text{Co (III)} > \text{Cr (III)} > \text{Zn} > \text{Ni(II)} > \text{Hg (III)}$ . Les ions calcium en solution peuvent entrer en compétition avec les autres métaux sauf pour le Pb.

Une étude réalisée par **Hamdaoui (2001)** sur l'élimination par rétention du cuivre (II) sur une résine échangeuse de cations forme acide (DUROLITE C 100Mg). Ses groupements fonctionnels sont des sulfonates ( $\text{RSO}_3^-$ ). Les résultats obtenus montrent que la fixation de  $\text{Cu(II)}$  sur la résine échangeuse d'ions est une chimisorption. Les paramètres thermodynamiques calculés montrent que le processus apparent de l'adsorption est endothermique.

L'ultrafiltration peut être appliquée à l'élimination du cuivre, mais elle doit être précédée par la complexation du cation métallique par un polymère hydrosoluble tel que l'alginate de sodium (**Benbrahim et al., 1998**).

Les expériences de rétention de quelques cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) ont conduit à des taux de rejet de l'ordre de 100 %. Il s'est avéré également que l'augmentation de la concentration initiale du cation se traduit par une baisse sensible de l'efficacité du traitement. Vers les bas pH, inférieurs à 3, le taux de rejet est voisin de zéro. A l'inverse, lorsque le pH est plus élevé la formation de complexe prédomine et le rendement d'élimination des métaux tend vers 100 %. L'extension des résultats obtenus au traitement de dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les autres cations présents (**Benbrahim et al., 1998**).

Les formes solubles du cuivre peuvent être éliminées de 90 % à 100 % par osmose inverse. Toutefois, ces installations coûtent très cher et nécessitent une maintenance rigoureuse. Ce type de membranes peut être sensible à la qualité chimique de l'eau; ce qui impose un prétraitement pour éliminer les matières en suspension, la dureté de l'eau et ajuster le pH et la température du milieu (**U.S.D.I, 2001 ; Gunatilake, 2015**).

## 2.5. Elimination du cuivre par biosorption

Diverses études ont montré qu'une variété de matériaux d'origine biologique naturelle (**Benguella et Benaissa, 2000 ; Gunatilake, 2015**) avait l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations comme le cuivre. **Benguella et Benaissa (2000)** se sont intéressés à l'élimination des ions en solution synthétiques de cadmium, cuivre et zinc, pris séparément, par un matériau biosorbant qui est la chitine. A l'état brut, ce matériau est obtenu à partir des carapaces de crabes broyés, de formule brute ( $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5$ ). L'adsorption des métaux étudiés par la chitine, à l'équilibre, a lieu dans l'ordre d'affinité suivant :  $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn}$ . Ceci est confirmé par les valeurs de  $q_m$  de Langmuir correspondant  $29,04 > 16,18 > 5,79$  mg/g. La précipitation des ions métalliques lourds en solution par la chitine demeure toujours un phénomène complexe.

## 2.6. Elimination du cuivre par précipitation chimique

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'élimination des métaux des eaux industrielles (**Patterson et al., 1977 ; WEI et BASU, 1990**).

Soixante-quinze pour cents des usines d'électroplacage emploient la précipitation en tant qu'hydroxydes, carbonates ou sulfures (Blais et al, 1999).

### 2.6.1. Précipitation chimique Sous forme d'hydroxydes

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour éliminer les métaux des eaux polluées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux ( $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca(OH)}_2$ ),  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Djedidi, 2009).

#### 2.6.1.1 Mécanismes de précipitation des métaux en condition basique

Les ions dissout peuvent être chimiquement précipités sous forme d'hydroxydes et éliminés ensuite par des moyens physiques telles que la décantation et la filtration. Le processus utilise un agent alcalin pour élever le pH de l'eau qui provoque la formation des hydroxydes métalliques moins solubles (Wang et al, 2005). Le pH optimum au cours duquel les hydroxydes métalliques sont moins solubles varient avec le type d'ion métallique comme indiqué dans figure 3.

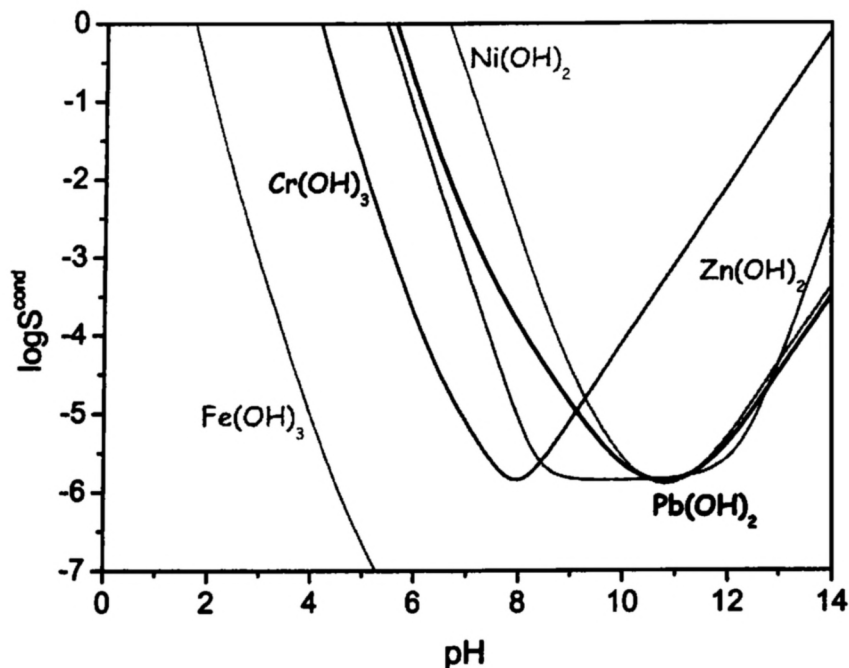
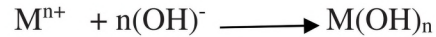


Figure 3 : Solubilité des hydroxydes métalliques en fonction du pH (Peneliau, 2003).

Une forme simple de la réaction de précipitation d'hydroxyde peut être écrite comme :



Le produit formé est un hydroxyde de métal insoluble ( $M^{n+}$ ). Si le pH est inférieur à l'optimum des précipitations, un complexe de métal soluble se formera (**Wang et al, 2005**) :



Les réactifs couramment utilisés pour la précipitation d'hydroxydes comprennent des composés alcalins comme la chaux ou la soude caustique (hydroxyde de sodium). La chaux est utilisée sous forme de la chaux vive (CaO) ou de la chaux hydratée  $Ca(OH)_2$ . La chaux est préparée généralement sous la forme d'un lait de chaux avant son introduction dans le système de traitement en utilisant des pompes doseuses. La soude caustique (NaOH) est préparée sous forme d'une solution aqueuse de 6 à 20 % (**Wang et al, 2005**).

#### 2.6.1.2. Résultats des travaux de recherche

Selon **D.N.H.W (1993)**, la précipitation chimique à la chaux permet d'atteindre un rendement d'élimination du cuivre des eaux allant de 70 % à 100 %. Grâce à ce traitement, on peut obtenir de faibles teneurs résiduelles en cuivre (0,02 à 0,04 mg/l) (**Tchobanoglous et al., 2003**). Ce métal précipite sous forme d'hydroxyde ( $Cu(OH)_2$ ) dont la solubilité varie selon le pH./ e minimum de solubilité du  $Cu(OH)_2$  est obtenu dans la gamme de pH de traitement 8 à 10.

L'étude de **Semerjian et al. (2002)** sur une eau usée a permis d'atteindre 70,8 % d'élimination du cuivre par précipitation chimique à la chaux. L'utilisation de NaOH, afin de faire précipiter le cuivre sous forme de  $Cu(OH)_2$  s'est avéré moins performante que l'utilisation du  $Ca(OH)_2$  car on n'obtient que 43,3 % d'élimination.

A côté de son rôle primordial qui est la réduction de la dureté, le procédé de précipitation chimique à la chaux peut constituer un traitement d'affinage et d'élimination spécifique de certains éléments minéraux tels que le fluor, les phosphates, la silice, le fer et les métaux lourds.

- En plus des éléments précités, la précipitation chimique à la chaux peut être efficace pour l'élimination du cadmium (**Ouanoughi, 2004**) et d'autres métaux lourds tels que le cuivre

(**Youcef et Achour, 2006, Benalia et al, 2018**), le nickel, le chrome, le plomb, le zinc, l'arsenic et le mercure (**Semerjian et al., 2002**).

Les procédés de précipitation de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{NaOH}$  pour éliminer les ions  $\text{Cu(II)}$  et  $\text{Cr(VI)}$  à partir des eaux usées a été évalué par **Mirbaghri et Hosseini (2005)**. Le  $\text{Cr(VI)}$  a été converti en  $\text{Cr(III)}$  en utilisant le sulfate ferreux. La précipitation maximale de  $\text{Cr(III)}$  a eu lieu à pH 8,7 avec l'addition de  $\text{Ca(OH)}_2$  et la concentration de chromate a été réduite de 30 mg/l à 0,01 mg/l. Le tétra mine de cuivre a été réduit par aération et le pH optimal pour la précipitation du cuivre et au maximum environ 12,0 fois pour  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{NaOH}$  et la concentration de cuivre a été réduite de 48,51 mg/l à 0,694 mg/l

Pour améliorer la précipitation de la chaux, des cendres volantes a été utilisées comme un matériau d'ensemencement (**Chen et al ,2009b**). Les cendres volantes et de chaux-carbonatation a augmenté la taille des particules de précipité et a considérablement amélioré l'efficacité de l'élimination des métaux lourds. Les concentrations de chrome, de cuivre de plomb, de zinc dans les effluents peut être réduites de la concentration initiale de respectivement 100,0 mg/là 0,08, 0,14, 0,03 et 0,45 mg/l.

### 2.6.1.3. Limites d'utilisation de la précipitation des hydroxydes

Bien que largement utilisé, la précipitation d'hydroxyde a également certaines limites :

- La précipitation d'hydroxydes génère de grande quantité de boues de densité relativement faible ce qui peut présenter les problèmes de déshydratation et d'élimination (**Kongsricharoern et Polprasert ,1995**).
- Les hydroxydes des métaux sont amphotères, et les métaux mélange créer un problème à l'aide d'hydroxyde de précipitation car le pH idéal pour un métal peut mettre un autre métal dans la solution (**Peters et Ku,1984**).
- La présence d'agents complexants inhibe l'élimination des métaux ; les cyanures interfèrent avec l'enlèvement des métaux ; le chrome de valences ix n'est pas récupérable. De plus, dans le cas d'effluents fortement acide et contenant des sulfates, l'emploi des agents alcalins usuels tels que l'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ces précipités secondaires peuvent augmenter considérablement la quantité de boues métalliques à gérer augmentant ainsi les coûts de manipulation et de disposition (**Baltpurvins et al, 1997**). De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en

induisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape des séparation solide/liquide.

Dans le cas où une récupération des métaux souhaités, il est donc préférable d'utiliser des agents alcalins tels que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  formant des sous-produits solubles. 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 à 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  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CN}^-$ , l'EDTA ou tartrate (**Ku Young et Peters, 1988 ; Peters et Ku Young, 1988**).

### 2.6.2. Précipitation de carbonates

La précipitation des métaux par les carbonates ou par les sulfures est une alternative efficace au traitement par les hydroxydes. (**Mcfadden et al, 1985**) mentionnent que plusieurs raisons suggèrent l'utilisation des carbonates :

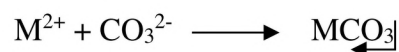
- La précipitation a lieu à un pH inférieur au pH de formation des hydroxydes.
- Les précipités ainsi formés sont plus denses et sédimentent mieux.

Un tel traitement a le double avantage de précipiter le carbonate de métal tout en maintenant le pH dans une gamme étroite à des conditions presque optimales.

Bien que le bicarbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ne soit pas aussi efficace pour éliminer le métal de la solution comme d'autres bases, il a l'avantage de neutraliser l'excès d'acidité, ce qui contribue à répondre aux normes de rejet des eaux usées.

#### 2.6.2.1. Mécanismes de précipitation des carbonates

Par ajout de carbonates aux effluents, la plupart des métaux précipitent sous forme de carbonates métalliques peu solubles selon la réaction (**Deverneuil et al, 1997 ; Peniliau, 2003**):



Les cations concernés par ce type de traitement sont  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{a}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{pb}^{2+}$ ,  $\text{zn}^{2+}$ .

Le produit de solubilité  $K_s$  d'un carbonate métallique est donné par la relation suivante :

$$[\text{M}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = K_s = 10^{-pK_s}$$

Précipitation du carbonate peut être utilisée pour éliminer les métaux soit directement par les précipitations à l'aide d'un réactif de carbonate comme le carbonate de sodium. La solubilité des carbonates métalliques plus est intermédiaire entre la solubilité d'hydroxyde et de sulfure ; en outre, les carbonates forme un précipité facilement filtré.

### 2.6.2.2. Résultats des travaux de recherche

Le traitement au bicarbonate présente l'avantage supplémentaire d'une manipulation facile, d'une application simple, fonctionnent en régime continu et coût modéré (**Barber, 1978**).

Les précipités de carbonate de cadmium ont approximativement le taux de filtration relatif avec celle pour le système d'hydroxyde de cadmium. Traitement équivalent à celui de l'hydroxyde de plomb à (**McAnally et al, 1984 ; McFadden et al, 1985**). Où un traitement chimique combiné a été effectué enlèvement du nickel de la solution. Ces études sont décrites plus en détail dans la section sur traitement combiné.

L'utilisation des carbonates en travaillant à un pH de 9, permet d'accéder à une précipitation similaire à celle obtenue avec les hydroxydes pour un pH de 10. Dans l'industrie, la précipitation est réalisée dans une gamme de pH comprise entre 8 et 9, gamme de pH pour laquelle la forme hydrogéo-carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  est prédominante empêchant ainsi la dissolution des métaux amphotères liée au milieu trop alcalin. Notons toutefois qu'une approche innovante de précipitation par les carbonates a été envisagée par **Ping Zhou et al. (1999)**. Ils ont développé un procédé pour l'élimination de métaux lourds tels que Cu, Ni et Zn dans un réacteur à lit fluidisé. Une élimination de 92 à 95% des métaux est obtenue pour un pH optimal d'environ 9, à 9,1.



### 2.6.3. Précipitation des sulfures

Les sulfures « solubles » tels que le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) ou de sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S) et les sulfures « insolubles » tels que sulfure ferreux (FeS) peuvent être utilisés pour précipiter les ions de métaux lourds sous forme de sulfures métalliques insolubles.

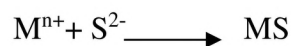
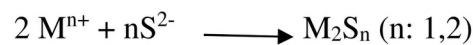
Le sulfure de sodium et l'hydrogéné-sulfure de sodium (NaHS) sont les deux produits chimiques couramment utilisés.

Les sulfures métalliques formés ont une plus faible solubilité que les hydroxydes dans la gamme de pH alcalin et tendent également à une faible solubilité pour une valeur de pH égale ou inférieure à la valeur de pH neutre (Deverneuil et al, 1997 ; Peniliau, 2003).

#### 2.6.3.1. Mécanismes de précipitation

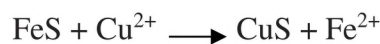
Le principe de base de la technologie de traitement par les sulfures est similaire à celui de la précipitation d'hydroxyde. Les sulfures ajoutés produisent la précipitation des métaux sous forme de sulfures métalliques et les boues formées sont séparées de la solution par gravité (décantation ou filtration).

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Ce type de réactif est applicable à des cations tels que Ag<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> (Deverneuil et al, 1997 ; Peniliau, 2003).

Un temps de séjour de 10 à 15 minutes est suffisant pour permettre à la réaction suivante d'aller jusqu'à la fin.



Sulfure ferreux + ion cuivrique = sulfure de cuivre insoluble + ion fer

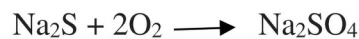
#### 2.6.3.2. Résultats des travaux de recherche

Le sulfure ferreux est également un composé relativement insoluble. Ainsi, la concentration en ions sulfure est limitée par la solubilité du sulfure ferreux, qui s'élève à

environ 0,02 mg/L et les problèmes inhérents associés à la précipitation des sulfures classiques sont réduits au minimum (Deverneuil et al, 1997 ; Peniliau, 2003).

En raison de la toxicité de l'ion sulfure et de sulfure d'hydrogène, l'utilisation de précipitation des sulfures métalliques peut exiger un contrôle avant et après le traitement (Deverneuil et al, 1997 ; Peniliau, 2003) :

- Le prétraitement consiste à élever le pH de l'eau entre 7 et 8 et à réduire la formation de sulfure d'hydrogène gazeux. L'ajustement du pH peut être accompli par l'ajout d'une solution contenant le sulfure de sodium et une base forte (comme la soude caustique).
- Après le traitement on réalise une oxydation par l'aération ou par oxydation chimique pour éliminer le surplus de sulfure étant une substance toxique à titre d'exemple on donne la réaction chimique suivante :



## 2.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu présenter les différentes techniques qui peuvent servir à l'abattement des teneurs en cuivre dans les eaux polluées. Les procédés décrits agissent par des phénomènes de précipitation, d'adsorption de surface, ou d'échange d'ion. Pour faire le choix de l'un ou de l'autre de ces procédés, il faut tenir compte de la simplicité de mise en œuvre de l'efficacité du produit et du prix et de la disposition des réactifs ou des outils utilisés.

# *Deuxième partie*

## **Etude expérimentale (Essais de précipitation)**

# *Chapitre 1*

## **Procédure expérimentale**

## 1.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la procédure expérimentale suivie pour la préparation des solutions synthétiques du cuivre et des réactifs utilisés pour les essais de précipitation. Nous décrirons également la méthode de dosage du cuivre, du pH et des autres paramètres de qualité. Le déroulement des essais de précipitation sera également exposé.

## 1.2. Solutions mères

### 1.2. 1. Solution mère du cuivre

La solution mère de cuivre est une solution de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ ) à 1000 mg de  $\text{Cu}^{2+}/\text{L}$  préparée en eau distillée. Cette solution a été utilisée pour la préparation des solutions étalons pour le dosage du cuivre ainsi que pour la préparation des solutions synthétiques de l'eau du robinet à teneurs en cuivre moins faibles.

### 1.2.2. Solutions mères de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , $\text{NaOH}$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3$

La solution mère de chaux a été préparée sous forme d'un lait de chaux à 10 g/l de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et agitée constamment (figure 4). Celle de soude a été préparée à raison de 40 g/l en utilisant  $\text{NaOH}$  et celle de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à raison de 10 g/l. Ces deux dernières solutions sont homogènes.



**Figure 4** : Lait de chaux en agitation

## 1.3. Caractéristiques physico-chimiques du milieu de dilution

Pour la préparation des solutions synthétiques de cuivre à traiter, nous avons utilisé l'eau du robinet (eau souterraine) du Laboratoire LARHYSS (Université de Biskra). Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont regroupées dans le tableau 6.

**Tableau 6 :** Caractéristiques physico-chimiques de l'eau utilisée comme milieu de dilution.

Paramètre	Eau de Robinet
pH	7,57
Conductivité (ms/cm)	3,10
TAC (°F)	19,9
TH (F°)	66,8
Ca <sup>+2</sup> (mg/l)	193,6
Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	61,44
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	839,74
Na <sup>+</sup> (mg/l)	620
K <sup>+</sup> (mg/l)	7
Cu <sup>2+</sup> (mg/l)	00

#### 1.4. Méthode de dosage du cuivre dans les échantillons d'eau

Pour le dosage des ions cuivre, nous avons opté pour la méthode potentiométrique. Il s'agit d'une méthode rapide, fiable et facile à utiliser.

Le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau a été réalisé en utilisant une électrode combinée spécifique (CONSORT, ISE 25B) pour le dosage des ions Cu<sup>2+</sup>. Cette électrode a été branché à un multiparamètre (CONSORT P800) afin de mesurer le potentiel de l'échantillon (Figure 5).

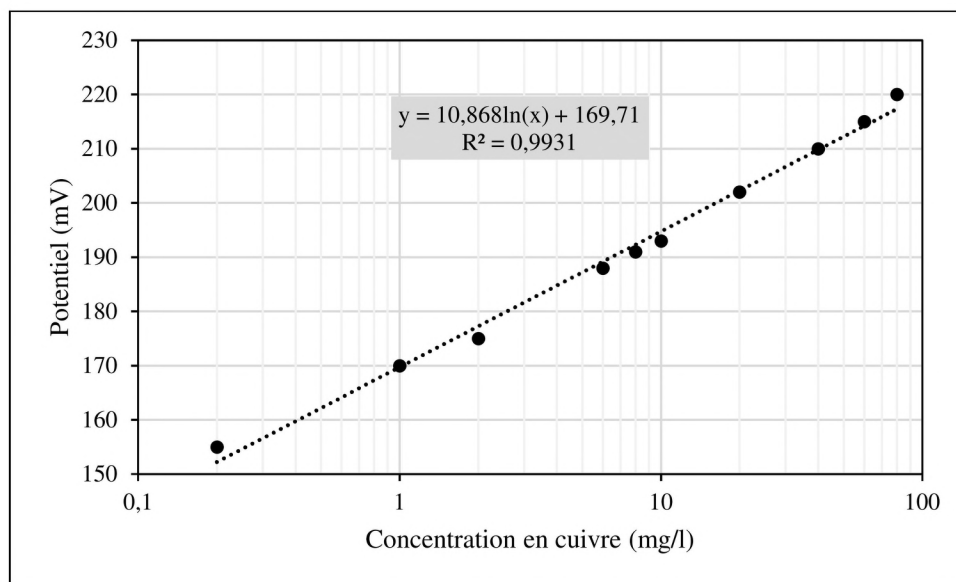
**Figure 5 :** Appareillage utilisé pour le dosage du cuivre dans les échantillons d'eau.

Pour mesurer la teneur de cuivre dans un échantillon, on doit procéder à l'étalonnage de l'électrode spécifique, en mesurant le potentiel pour différentes solutions étalons avec des concentrations en cuivre allant de 0,2 à 80 mg/l. La force ionique de chaque étalon, ainsi que celle des échantillons, est maintenue constante en ajoutant 1 ml de la solution ISA25 à 50 ml de la solution. Cette solution (ISA25) permet également d'éviter les interférences dues aux ions suivants :  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$ , fortes concentrations en  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{Cd}^+$ .

La mesure du potentiel se fait en commençant par la plus faible concentration et en agitant à vitesse constante. Ensuite une courbe d'étalonnage sera tracée en utilisant une échelle semi logarithmique. Sur la (Figure 6), apparaît un exemple de courbe d'étalonnage obtenue, les données correspondantes sont présentées dans le tableau 3.

**Tableau 7 :** Données de la courbe d'étalonnage pour la mesure du cuivre.

<b>Cu<sup>+2</sup> (mg/l)</b>	0,2	1	2	6	8	10	20	40	60	80
<b>Lecture (mV)</b>	155	170	175	188	191	193	202	210	215	220



**Figure 6 :** Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions  $\text{Cu}^{2+}$ .

Selon cet exemple la droite obtenue, en utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés a alors pour l'équation :

$$y = 10,868\ln(x) + 169,71$$

Le coefficient de détermination est  $R^2 = 0,9931$ , où (x) est la concentration en cuivre; (y) est la lecture du potentiel.

Pour déterminer la teneur en cuivre de l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous mesurons le potentiel puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue en cuivre. L'établissement de la courbe d'étalonnage doit être répéter avant chaque série d'essais.

### 1.5. Détermination du pH

On a mesuré le pH des échantillons d'eau à l'aide d'un pH mètre INOLAB instruments modèle pH 7310P (Figure 7). Avant chaque essai, nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4 et 7.



**Figure 7 :** pH mètre utilisé pour mesurer le pH des échantillons d'eau.

### 1.6. Dosage des paramètres physico-chimiques de l'eau

Nous avons dosé les paramètres physico-chimiques de l'eau en suivant les méthodes standards d'évaluation de la qualité (Tableau 9).



**Tableau 8 :** Méthodes de dosages pour l'évaluation de la qualité physico-chimique de l'échantillon d'eau traitée.

Paramètres	Méthodes de dosage suivies
Conductivité	Conductimètre (Bioblock WTW LF315) (figure 8)
Dureté totale TH	Complexométrie à l'EDTA ( <b>Rodier, 1984</b> )
Dosage du calcium	Complexométrie à l'EDTA en présence de murexide ( <b>Tardat-Henry et Beaudry, 1984</b> )
Dureté magnésienne	Différence entre la dureté totale et calcique
TAC	Neutralisation de l'eau par $H_2SO_4(N/50)$ en présence du méthyl orange ( <b>Rodier, 1984</b> )
Chlorures	Méthode de Mohr, titrage avec le nitrate d'argent (0,0141 éq/l) en présence de chromate de potassium ( <b>Tardat-Henry et Beaudry, 1984</b> )
$SO_4^{2-}$	Par colorimétrie en utilisant un photomètre Palintest (catalogue de l'appareil) (figure 9).
Na+ et K+	Par utilisation d'un spectrophotomètre à flamme Jenway/clinical PFP7 (catalogue de l'appareil) (figure10) .



**Figure 8 :** Conductimètre utilisé pour mesurer la conductivité.



**Figure 9 :** Photomètre Palintest utilisé pour mesurer les concentrations des sulfates  $SO_4^{2-}$ .



**Figure 10 :** Spectrophotomètre à flamme utilisé pour mesurer les concentrations des Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>

### 1.7. Description des essais de précipitation

Nous avons réalisé nos essais de précipitation chimique à la chaux de NaOH ou de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en utilisant un flocculateur de laboratoire (Flocculateur 11198 fisher bioblock scientific) et des béchers en matière plastique.

Les conditions d'agitation que nous avons adoptées ont été les suivantes :

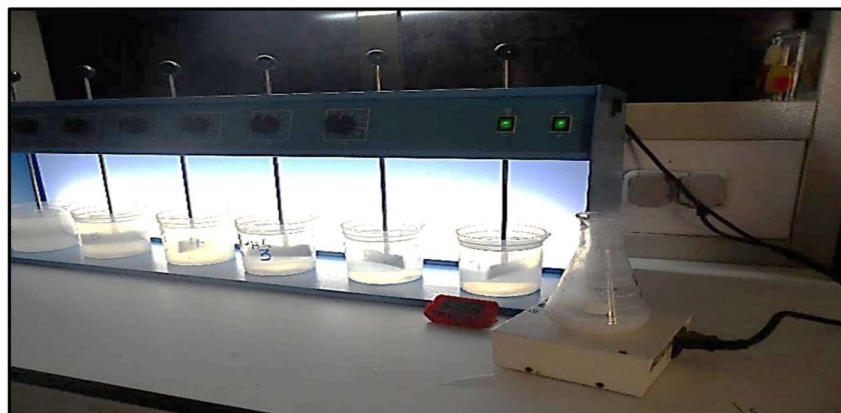
- une agitation rapide à 150 tr/min durant 3 minutes.
- une agitation lente à 40 tr/min durant 17 minutes.

La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane de 0,45 µm de porosité (Figure 13). Pour chaque échantillon filtré en a mesuré le pH et la teneur résiduelle du cuivre. Le rendement d'élimination du cuivre R (%) est défini par :

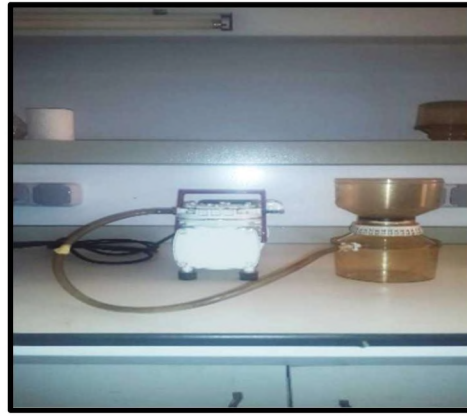
$$R\% = ((C_0 - C) / C_0) * 100$$

C<sub>0</sub> : concentration initiale du cuivre.

C : concentration résiduelle du cuivre en solution.



**Figure 11 :** Flocculateur utilisé pour les essais de précipitation.



**Figure 12 :** Filtration sous vide

Pour la réalisation des essais d'élimination du cuivre par précipitation chimique différents paramètres réactionnels ont été étudiés, la dose du réactif (5 à 800 mg/l), la teneur initiale en cuivre (10 à 300 mg/l) et le pH initial de l'eau (2 à 7).

L'effet du pH a été étudié en tamponnant la solution synthétique de cuivre par utilisation des solutions HCl (0,1 N).

### **1.8. Conclusion**

Ce chapitre nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale suivie au cours de notre étude.

Nous avons décrit la préparation des solutions synthétiques de cuivre, les caractéristiques des réactifs utilisés, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau souterraine que nous avons utilisé pour les essais de précipitation et les méthodes de dosages. Nous avons également décrit les différentes étapes des essais de précipitation chimique.

# *Chapitre 2*

## **Résultats et discussion**

## 2.1. Introduction

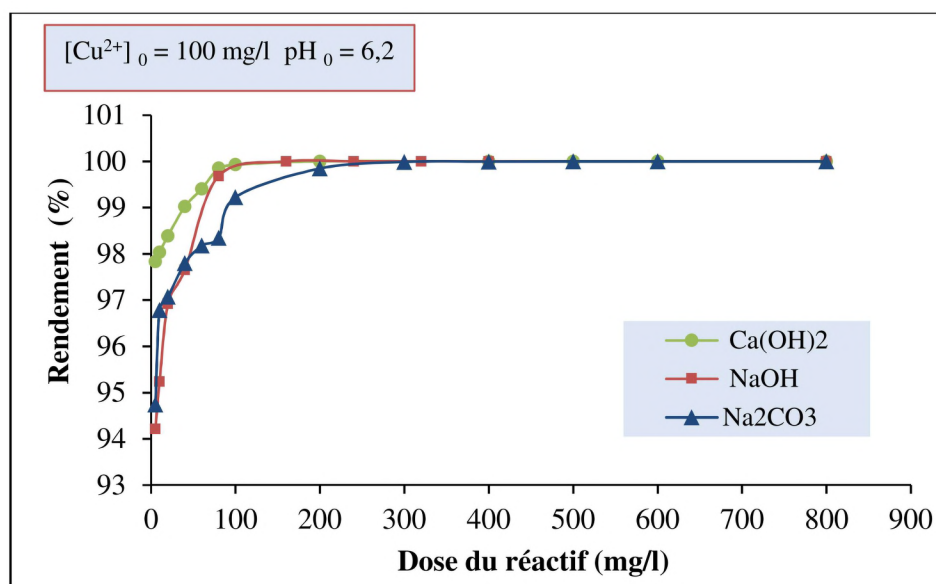
Le présent chapitre a pour objectif d'étudier l'élimination du cuivre dans des milieux aqueux. Pour ce faire, nous avons adopté la précipitation chimique en utilisant individuellement comme réactifs la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , la soude ( $\text{NaOH}$ ) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Nos essais porteront sur l'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  en solutions synthétiques d'une eau souterraine (eau du robinet au niveau du laboratoire de recherche LARHYSS- université de Biskra) enrichie par le  $\text{Cu}^{2+}$  dans le but de tester quelques paramètres qui semblent avoir un impact sur le traitement. Ces paramètres sont l'effet de la dose du réactif, la teneur initiale en cuivre et le pH initial des solutions à traiter.

## 2.2. Résultats et discussion

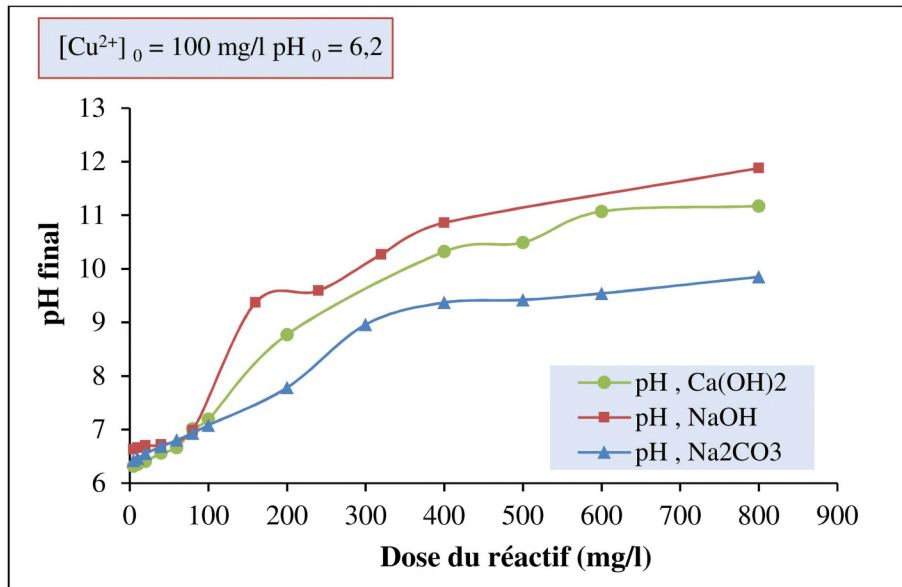
### 2.2.1. Effet de la dose du réactif de précipitation

Le traitement d'une solution contenant initialement 100 mg/l de cuivre en utilisant des doses variables du réactif (figure 13) montre que le rendement augmente avec l'accroissement de la dose du réactif utilisé (5 mg/l à 800 mg/l) et devient quasiment constant (proche de 100 %) pour les fortes doses du réactif (à partir d'une dose 100 mg/l dans le cas du traitement à la chaux et à la soude, et au-delà d'une dose de 300 mg/l pour le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).



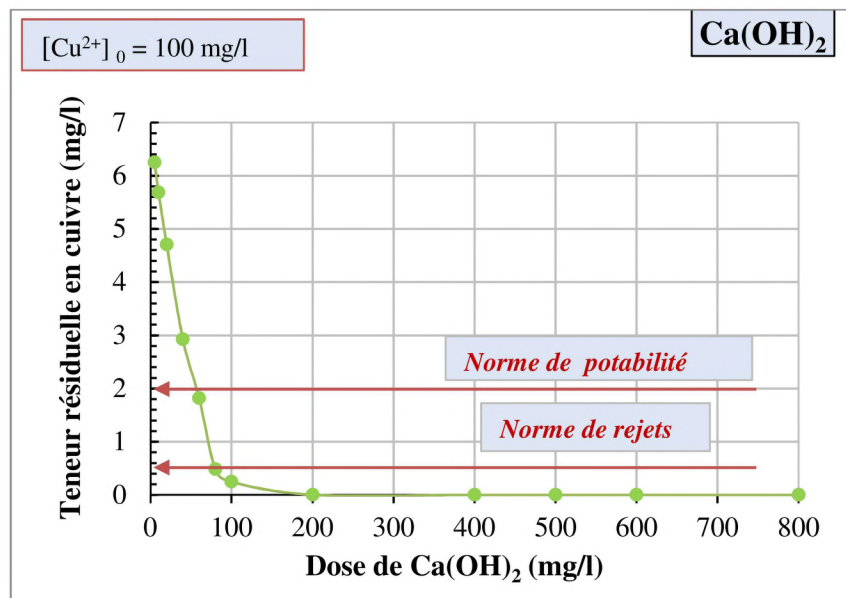
**Figure 13 :** Evolution du rendement d'élimination du cuivre en fonction de la dose du réactif.

Pour chaque réactif, l'augmentation de la dose du réactif ainsi que de l'efficacité du traitement est accompagnée par une augmentation du pH final (Figure 14).

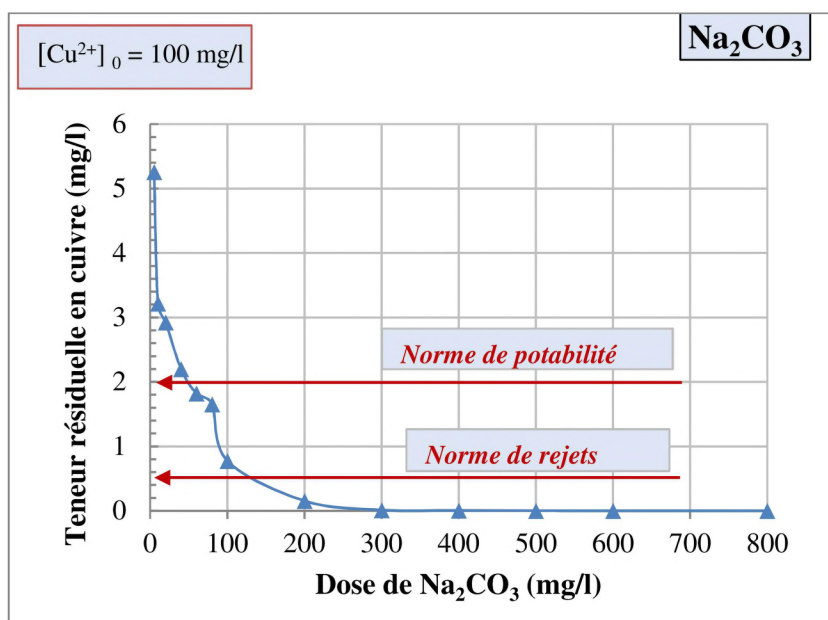


**Figure 14 :** Evolution du pH final des solutions traitées en fonction de la dose du réactif.

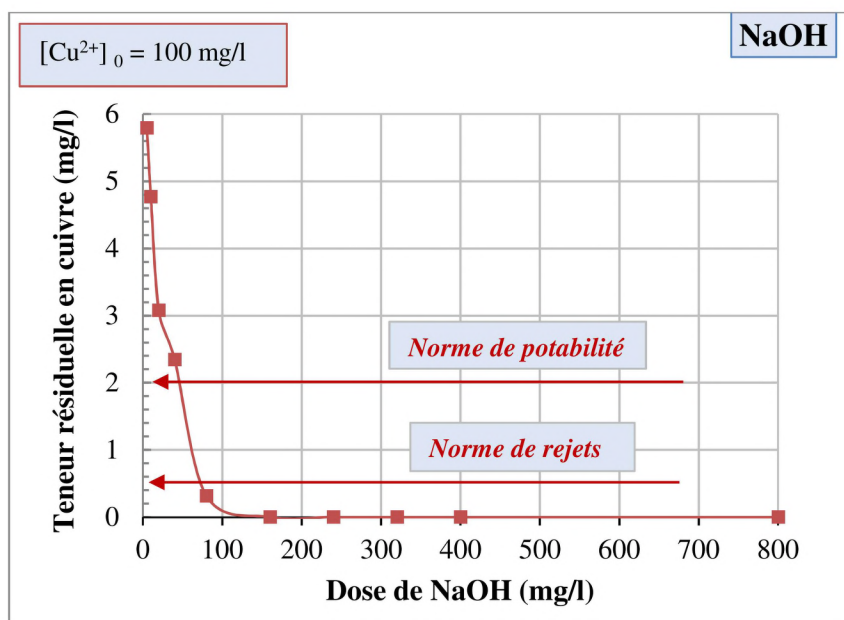
Pour chaque réactif l'augmentation de la dose du réactif ainsi que de l'efficacité du traitement est accompagnée par une diminution remarquable de la teneur résiduelle en cuivre (Figures 15 ,16 et 17). La teneur résiduelle en cuivre est inférieure à la norme de potabilité lorsque la teneur du réactif dépasse 10 mg/l correspondant à un pH final supérieur à 6.



**Figure 15 :** Evolution de la teneur résiduelle en cuivre en fonction de la dose de  $Ca(OH)_2$  utilisée.



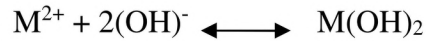
**Figure 16 :** Evolution de la teneur résiduelle en cuivre en fonction de la dose de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilisée.



**Figure 17 :** Evolution de la teneur résiduelle en cuivre en fonction de la dose de NaOH utilisée.

Selon **Brooks (1986)** et **Tchobanoglous et al. (2003)**, la plupart des métaux lourds précipitent à un pH supérieur à six ou sept. Selon les résultats de nos essais, ce pH est atteint lorsqu'on introduit des doses élevées de réactif.

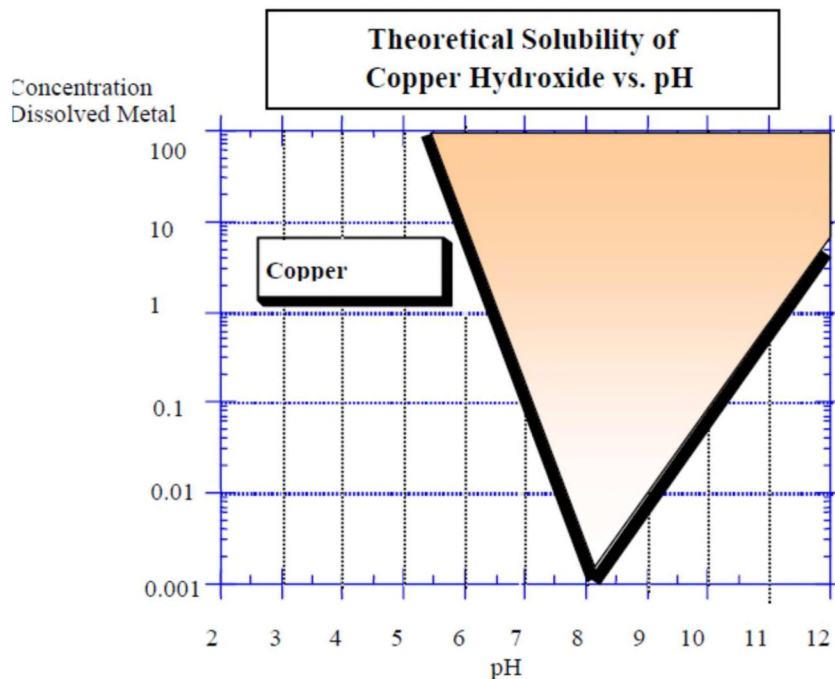
L'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  dans le cas de nos solutions utilisées peut être effectuée par formation du précipité  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Car les métaux solubles peuvent être récupérés sous formes d'hydroxydes par l'intermédiaire d'un réactif alcalins comme ( $\text{CaO}$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) selon l'équation (Djedidi, 2009) :



Selon Ayres et al, (1994), l'utilisation de la soude caustique ( $\text{NaOH}$ ) permet d'aboutir à la formation du précipité de l'hydroxyde du métal (Figure 18) avec un minimum de solubilité à un certain pH qui varie avec la nature du métal. Comme dans le cas du cuivre la solubilité minimale de son hydroxyde est dans la gamme de pH entre 8 et 8,5 (Figure19).



**Figure 18** : Formation de l'hydroxyde du métal en présence de  $\text{NaOH}$

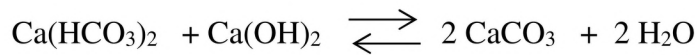
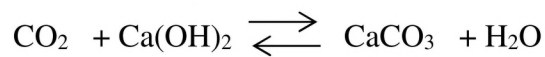
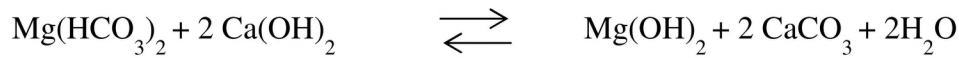


**Figure 19** : Solubilité théorique de l'hydroxyde du cuivre (Ayers et al, 1994)

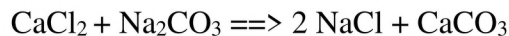
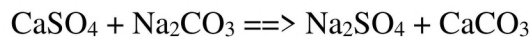


En plus de la précipitation de l'hydroxyde du cuivre, les rendements d'élimination de ce polluant obtenu pourraient s'expliquer par l'intervention d'autres phénomènes tels que la co-précipitation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec les carbonates de calcium précipités. Le carbonate de calcium formé peut également faire augmenter la masse des floes afin de faciliter leur décantation.

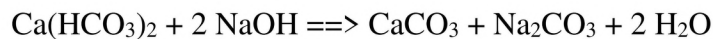
Dans une eau naturelle l'ajout de la chaux peut aboutir à la formation du  $\text{CaCO}_3$  selon les réactions chimiques suivantes (**Kemmer, 1984**):



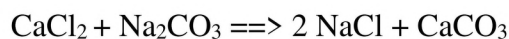
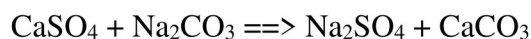
L'addition du carbonate de sodium aboutit à la formation du  $\text{CaCO}_3$  selon les réactions chimiques suivantes :



L'addition de la soude caustique permet d'aboutir à la formation de  $\text{CaCO}_3$  selon la réaction chimique suivante :



La précipitation du carbonate de calcium s'accompagne de la formation de carbonate de sodium qui réagira sur la dureté permanente suivant les réactions du paragraphe précédent :

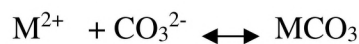


Dans le cas de nos solutions synthétique qui sont préparées en dopant une eau ayant une dureté totale de 66,8 °F une alcalinité totale de 19,9 °F et une teneur en calcium

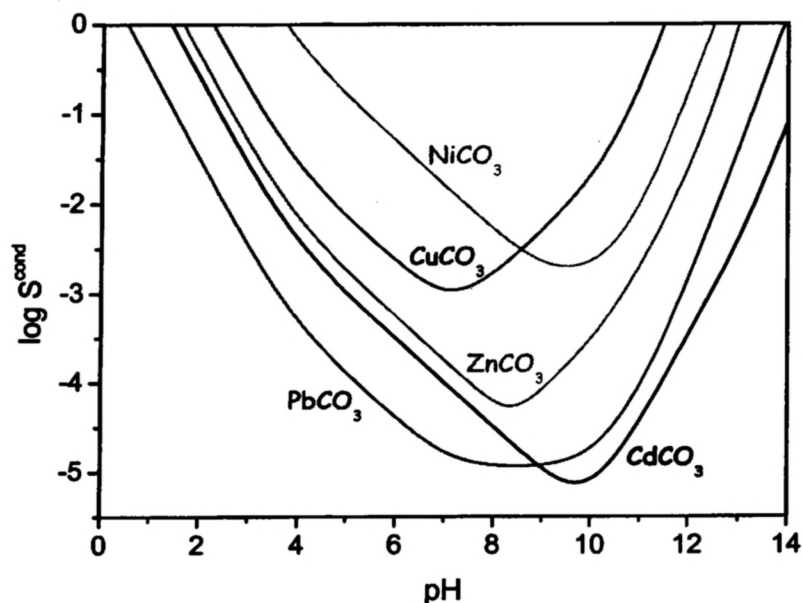
appréciable (193,6 mg/l), la formation du précipité  $\text{CaCO}_3$  contribue probablement à l'élimination du cuivre par co-précipitation.

Selon **Paters et Chang (1985)**, la co-précipitation et l'adsorption du  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sur la surface du  $\text{CaCO}_3$  peut aboutir à un excellent rendement d'élimination du Ni. La même hypothèse peut être admise pour le cuivre.

**Peneliau (2003)**, a évoqué également que par ajout des carbonates (comme  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) aux effluents, la plupart des métaux ( $\text{M}^{2+}$ ) précipitent sous forme de carbonates métalliques ( $\text{MCO}_3$ ) peu solubles selon la réaction :



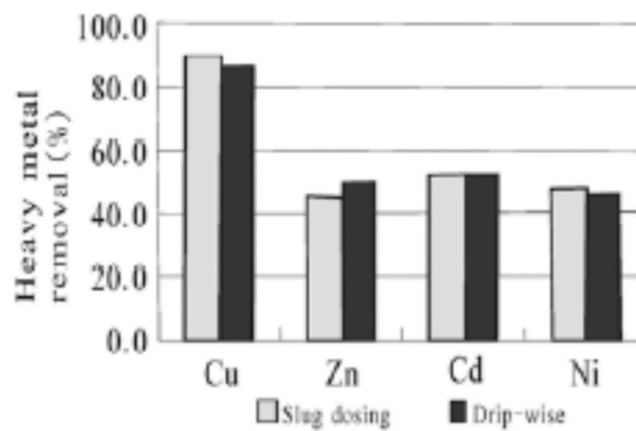
Parmi les cations concernés par ce type de traitement on trouve le  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans l'industrie, la précipitation est réalisée dans une gamme de pH compris entre 8 et 9, gamme de pH pour laquelle la forme hydrogène-carbonates  $\text{HCO}_3^-$  est prédominante, empêchant ainsi la redissolution des métaux amphotères liée au milieu beaucoup trop alcalin, ce qui est illustré sur la figure 20 . Pour le  $\text{CuCO}_3$  formé, la gamme de pH de solubilité minimale est entre 6 et 8 Peneliau (2003).



**Figure 20** : Solubilité conditionnelle de différents carbonates métalliques (**Peneliau, 2003**)

Les précipités de carbonates métalliques obtenus ont une meilleure cristallinité que les hydroxydes, si bien que leur récupération, par filtration ou par décantation, est plus aisée (Peneliau, 2003).

D'après Yao et al (2009), en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  l'élimination du cuivre par adsorption sur  $\text{CaCO}_3$  est possible mais la réaction entre  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  serai plus prédominante et la formation de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  serai plus remarquable (94,5 %) que celle de  $\text{CuCO}_3$  (5%). Selon ces mêmes auteurs l'élimination du cuivre en présence du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  peut atteindre une efficacité comprise entre 80 % et 100 % (Figure 21).



**Figure 21** : Effet de l'injection de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur l'efficacité de l'élimination des métaux lourds ( $[\text{CO}_3^{2-}]$  / métal = 1:1, température ambiante) (Yao et al, 2009).

### 2.2.2. Effet de la teneur initiale en cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ )

Les résultats obtenus et présentés sur la figure 22, montrent que le rendement du traitement diminue avec l'accroissement de la teneur initiale en cuivre (10 à 300 mg/l).

Les teneurs résiduelles en cuivre dépassent la norme de potabilité (2 mg/l) ou de rejets industrielles (0,5 mg/l) pour les teneurs initiales en cuivre dépassant 100 mg/l. On peut constater également que la chaux semble légèrement plus efficace que le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le  $\text{NaOH}$  (Figure 23).

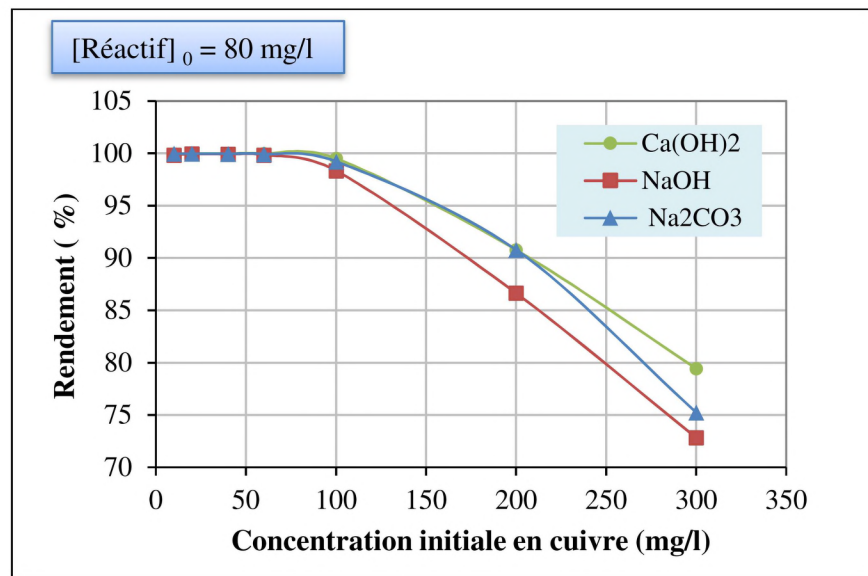


Figure 22 : Evolution de l'efficacité du traitement en fonction de la teneur initiale en cuivre.

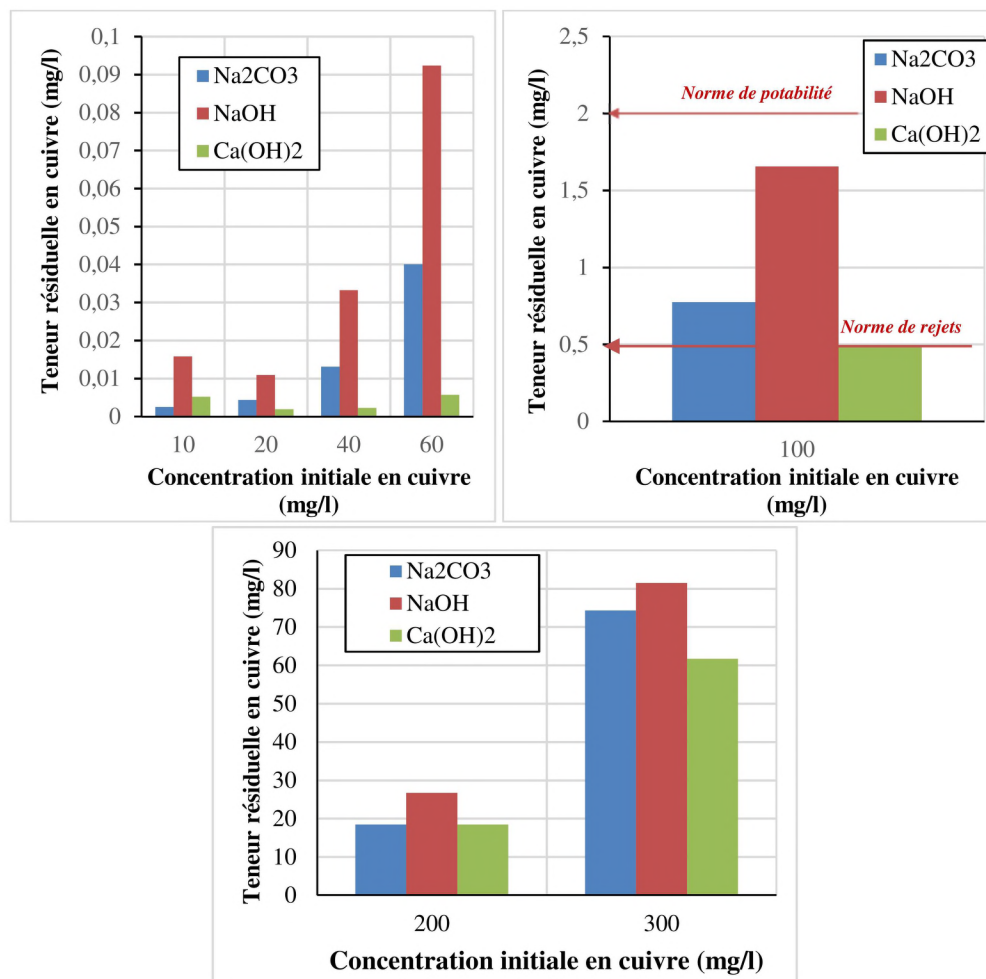
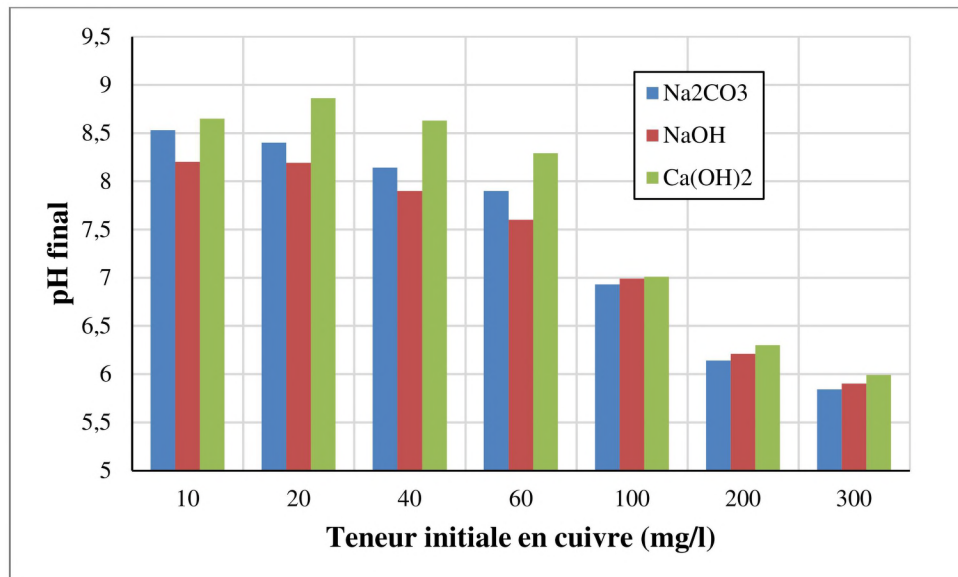


Figure 23 : Comparaison entre les teneurs résiduelles en cuivres pour chaque réactif en fonction de la variation de la teneur initiale en cuivre ( $[\text{Réactif}]_0 = 80 \text{ mg/l}$ ).

La diminution de l'efficacité du traitement en fonction de l'augmentation de la teneur résiduelle en cuivre est accompagnée par une diminution du pH final de l'eau à dose constante du réactif (80 mg/l) (Figure 24). Ce résultats est dû au faite que la solution du sel du cuivre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) utilisé pour la préparation des solutions synthétiques est un sel à solution acide. Ce qui mène à conclure que pour des eaux à fortes teneurs initiales en cuivre, l'efficacité du traitement nécessite l'introduction d'une forte dose du réactif pour faire augmenter le pH.

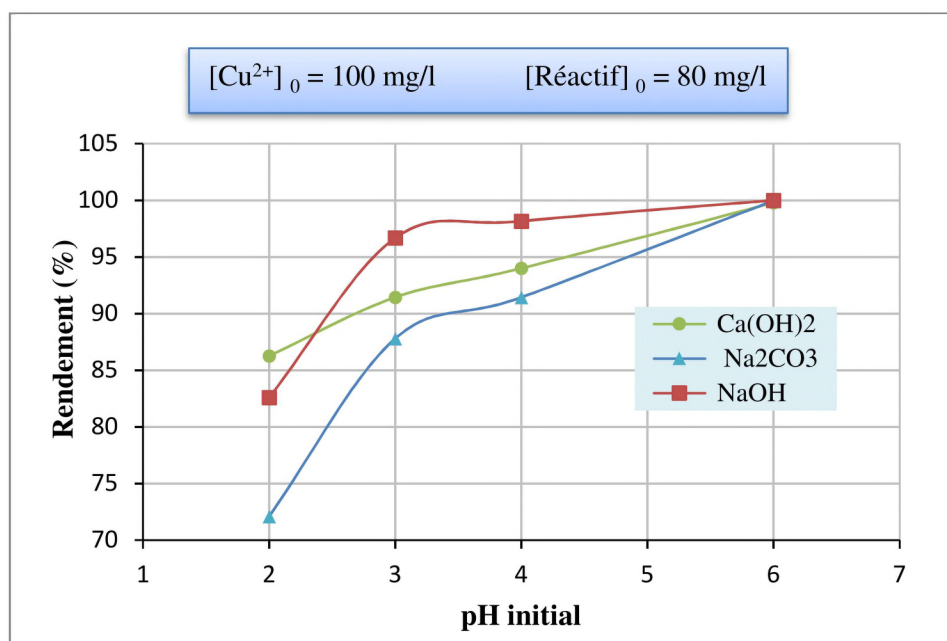


**Figure 24** : Comparaison entre les pH finals des solutions traitées ( $[\text{Réactif}]_0 = 80 \text{ mg/l}$ ).

### 2.2.3. Effet du pH initial

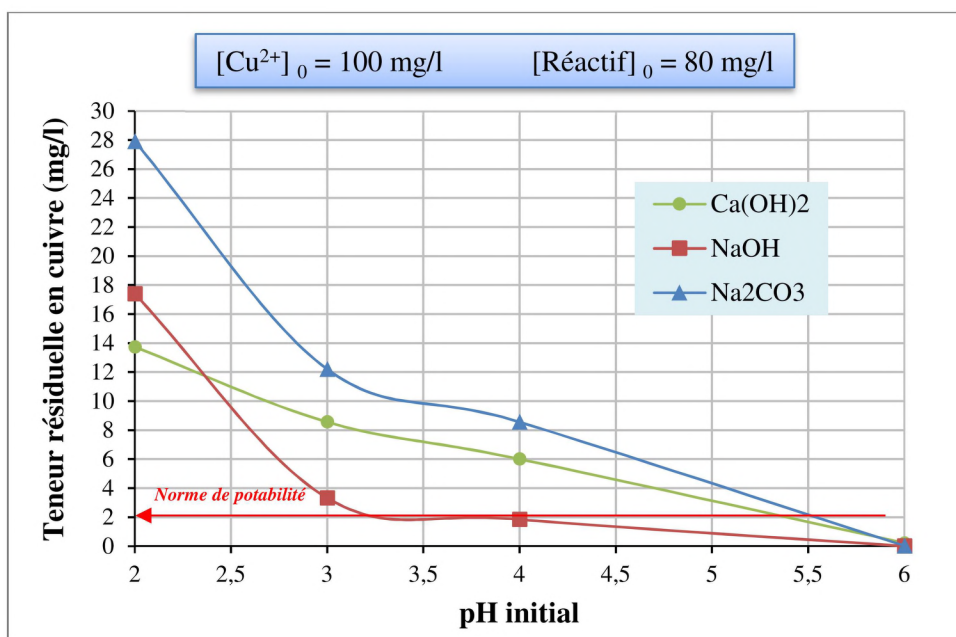
Pour chaque réactif utilisé, l'élévation du pH initial de l'eau à traiter de 2 à 6 permet d'aboutir à une amélioration du rendement d'élimination du cuivre qui dépasse 99,98% pour un pH de 6 (Figure 25). Ce rendement appréciable revient à la formation du  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  qui commence à partir du pH 5,5 (Figure 25) et la formation du précipité  $\text{CuCO}_3$  qui devient moins soluble vers un pH de 6 (Figure 25).

A signaler que nous n'avons pas étudié des pH initiaux au-delà de 6 car on devait ajuster le pH avec une solution de NaOH. Ceci sera considéré comme une combinaison entre NaOH et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou NaOH et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



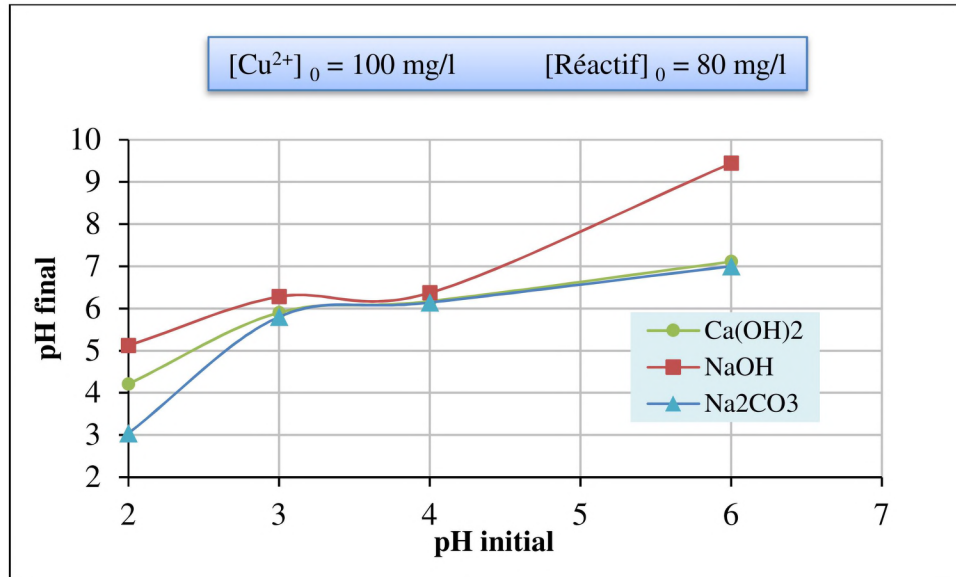
**Figure 25 :** Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du cuivre.

Pour chaque réactif testé le suivi de la teneur résiduelle en cuivre a montré que pour des pH initiaux dépassant 5,5 on peut pratiquement aboutir à des teneurs résiduelles largement inférieures aux normes (Figure 26).



**Figure 26 :** Variation de la teneur résiduelle en cuivre en fonction du pH initial de la solution.

A signaler également, selon les résultats présentés sur la figure 27, que si la solution à traiter présente un pH très acide, le traitement de l'élimination du cuivre par l'un des réactifs testés nécessitera une forte dose de réactif pour atteindre un pH final ( $> 5,5$ ) qui permettra une solubilité minimale des précipité formés ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$  et/ou  $\text{CaCO}_3$ ).



**Figure 27 :** Variation du pH final après ajustement du pH initial de la solution et ajout de 80 mg/l du réactif.

### 2.3. Conclusion

L'élimination du cuivre des eaux peut être réalisé efficacement par précipitation chimique à la chaux  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , à la soude ( $\text{NaOH}$ ) ou au carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

L'élimination du cuivre est assurée par la formation de l'hydroxyde du cuivre ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) et du carbonate de cuivre ( $\text{CuCO}_3$ ) et l'intervention du phénomène de co-précipitation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec les carbonates de calcium précipité. La précipitation métallique dépend de plusieurs facteurs comme le type et la dose du réactif utilisé, le pH de l'eau, la concentration du métal et la qualité physico-chimique de l'eau (TH, TAC et la dureté cacique).

Pour faire le choix entre les réactifs testés, il faut tenir compte de ces facteurs et faire également une étude économique (prix des réactifs et qualité et quantité de boues produite).

## Conclusion générale

L'objectif de notre travail était d'étudier les possibilités de l'élimination du cuivre par précipitation chimique en solutions synthétiques. Les réactifs utilisés pour réaliser l'étude sont la chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), la soude ( $\text{NaOH}$ ) et le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

L'étude bibliographique, compilée en deux chapitres, a permis dans le premier chapitre de faire une synthèse bibliographique sur le cuivre et il en ressort que le cuivre est un élément minéral essentiel et bénéfique pour le métabolisme humain. L'exposition au cuivre, peut être naturelle ou anthropique par certaines industries ou des rejets urbains et par des activités agricoles. Cet élément s'accumule dans les organismes vivants et surtout chez l'homme en provoquant des effets indésirables. Selon les travaux de recherche consultés, le problème de pollution des eaux naturelles par cet élément se pose sérieusement en Algérie. Dans le deuxième chapitre nous avons passé en revue quelques techniques d'élimination des métaux lourds par précipitation chimique afin de cerner leurs limites d'application.

L'étude expérimentale que nous avons réalisée a été structurée en deux chapitres. Nous avons commencé par la description de la préparation des solutions synthétiques de cuivre, les caractéristiques des réactifs utilisés, les caractéristiques physico-chimiques de l'eau souterraine que nous avons utilisée pour les essais de précipitation et les méthodes de dosage. Nous avons également décrit les différentes étapes des essais de précipitation chimique.

Les résultats des essais expérimentaux nous ont montré que :

- Le traitement d'une solution contenant initialement 100 mg/l de cuivre en utilisant des doses variables du réactif montre que le rendement augmente avec l'accroissement de la dose du réactif utilisé (5 mg/l à 800 mg/l) et devient quasiment constant (proche de 100 %) pour les fortes doses du réactif.
- Pour chaque réactif l'augmentation de la dose du réactif ainsi que de l'efficacité du traitement est accompagnée par une augmentation du pH final et une diminution remarquable et brutale de la teneur résiduelle en cuivre.
- L'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  dans le cas de nos solutions utilisées peut être effectuée par formation du précipité  $\text{Cu(OH)}_2$ . En plus de la précipitation de l'hydroxyde du cuivre, les rendements d'élimination de ce polluant obtenu pourraient s'expliquer par l'intervention d'autres



phénomènes tels que la co-précipitation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  avec les carbonates de calcium précipités et la formation du  $\text{CuCO}_3$ .

- Pour des eaux à fortes teneurs initiales en cuivre, l'efficacité du traitement nécessite l'introduction d'une forte dose du réactif.
- l'élévation du pH initial de l'eau à traiter de 2 à 6 permet d'aboutir à une amélioration du rendement d'élimination du cuivre qui dépasse 99,98% pour un pH de 6.

Globalement, la précipitation métallique dépend de plusieurs facteurs comme le type et la dose du réactif utilisé, le pH de l'eau, la concentration du métal et la qualité physico-chimique de l'eau (TH, TAC et la dureté cacique).

Pour faire le choix entre les réactifs testé, il faut tenir compte de ces facteurs et faire également une étude économique (prix des réactifs et qualité et quantité de boues produite).

## Références bibliographiques

- **Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water research*, N° 37, pp.1619-1627.
- **Achour S., Youcef L. (2002).** Excès en fluor et essais de défluoruration des eaux souterraines du sud Algérien. WATMED, Colloque international sur l'eau dans le bassin méditerranéen : Ressources et développement Durable, 10-13 octobre, Monastir, Tunisie.
- **Alloway, B.J., Ayres, D.C. (1997).** *Chemical Principles of Environmental Pollution*, Blackie Academic and Professional, London, Chapman and Hall, 394 pp.
- **Arris S. (2008).** Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des sous-produits de Céréales. Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, Université de Constantine.
- **Ayres D M., Davis A.P., Gietka P.M. (1994).** Removing Heavy Metals from Wastewater, Engineering Research Center Report, University of MARYLAND.USA.
- **Baltpurvins K.A., Burns R.C., Lawrance G.A., Stuart A.D. (1997).** Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Wat. Res.*, N° 31, pp.973-980.
- **Barber, N.R., (1978).** "Sodium Bicarbonate Helps Metal Plant Meet Federal Standards", *Indus.Wastes*, Vol.24, N°1, pp. 26- 29.
- **Beaudry J.P. (1984).** *Traitement des eaux*, Edition le griffon d'argile, Québec.
- **Belhadj. Z (2017).** Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la wilaya de Skikda, thèse de doctorat en sciences en sciences hydraulique, Université de Biskra, Algérie.
- **Benadda L. Errih. Chiboub F. A (2003).** Les sources de la pollution urbaine de la ville de Maghnia. Les incidences et les solutions à envisager. Colloque international Oasis. Eau et Population. 22. 23 et 24 septembre. Biskra (Algérie).
- **Benalia M C., Youcef L., Achour S. (2018).** Etude de l'élimination du cuivre par précipitation chimique. 1<sup>er</sup> Séminaire Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides (SMEEZA'1) : Eau et Santé, 23-25 Avril, Ouargla, Algérie.
- **Benbrahim S., Taha S., Cabon J., Dorange G. (1998).** Elimination de cations métalliques divalents : Complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration, *Rev. Sci. Eau*, Vol.11,N°4, pp.497-516.
- **Benguella B., Benaissa H. (2000).** Récupération des métaux lourds en solution aqueuses par un matériau biosorbant : la chitine, *Ann. Fals. Exp. Chim*, Vol.93, N°953, pp.409-426.
- **Benguella B., Benaissa H. (2002).** Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies», *Water. Research*, N° 136, pp. 2463-2474.

- **Blais J.F., Dufresne S., Mercier G. (1999).** État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Journal Revue des sciences de l'eau* Vol.12, N°4, pp. 687–711.
- **Bouaziz C, Youcef L., Achour S. (2018).** Possibilité de rétention du cuivre par adsorption sur une argile locale en solutions synthétiques. 1<sup>er</sup> Séminaire Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides (SMEEZA'1) : Eau et Santé, 23-25 Avril, Ouargla, Algérie.
- **Bougherara H., Cheurfi W., Kebabi B. (2017).** Estimation de la pollution métallique contenue dans les boues de la station d'épuration d'Annaba, Algérie, *Sciences & Technologie A – N°45*, pp. 41-46.
- **Boukrah H (2008).** Étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Option : Pollution chimique et environnement. Faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, Département des sciences fondamentales. Université du 20 août 1955 SKIKDA.
- **Bourgois J. (2000).** Traitements chimiques et physicochimiques des déchets, technique de l'ingénieur, G 20070-9..
- **Brooks C.S., (1986).** Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, 38, pp. 50-57.
- **C.C.R.E.M. Canadian Council of Resource and Environment Ministers. (1987).** Canadian water quality guidelines. Direction générale des eaux intérieures, Environnement Canada, Ottawa.
- **Carson B.L., Ellis H.V., McCann J. L. (1987).** Toxicology and biological monitoring of metals in humans. Lewis Publishers, Chelsea, MI, USA, 328 p.
- **Chaignon. V (2001).** Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale. Sciences de l'Environnement : Système Terre. Université d'Aix-Marseille.
- **Chen, Q. y. Luo Z., hills, C., Xue, G., Tyrer, M; (2009).** precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gaz: sequent additions of fly ash, lime and carbone dioxide, *water res ..N° 43*, pp.2605-2614
- **Cotton F.A., Wilkinson, G. (1972).** *Advanced inorganic chemistry*. 3<sup>er</sup> édition.
- **Cousin S. (1980).** Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V, France.
- **D.N.H.W. (1993).** Water treatment principles applications, *Guidlines for Canadian drinking water quality*.
- **Daigle B. (1984).** Distribution du cuivre dans l'eau et les sédiments de la baie de Becancour ». Mémoire de maîtrise. Québec, Université du Québec à Trois-rivieres.
- **Degremont. (1989).** *Mémento technique de l'eau*, Ed. Degremont, Paris.
- **Djedidi Z. (2009).** Développement d'un modèle informatique prédictif de traitement par précipitation des effluents métalliques, Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en Sciences de l'Eau, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau, Terre et environnement

- **Djeribi R., Hamdaoui O. (2004).** Elimination du cuivre (II) présent dans les effluents aqueux par la sciure de bois et la brique broyée, Colloque international – Terre et Eau, 4 – 5 et 6 Décembre, Annaba (Algérie).
- **Duverneuil P., Fenouillet B., Christiane Chaffot C. (1997).** Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents- Etat de l'art, Edition Lavoisier Technique et Documentation.
- **Emsley J. (1992).** Les éléments chimiques, Édition polytechnica, Paris.
- **Emsley, J.(1993).** Les Éléments Chimiques. Polytechnica, 60-61.
- **Gidas M. B.(1998).** Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées. Département des génies civil, géologique et des mines (CGM) Ecole Poly technique de Montréal. Université Montréal, of canada national Library
- **Guesbaya N. (1998).** Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation- floculation, Thèse de Magister en hydraulique, Université de Biskra (Algérie).
- **Gunatilake S.K. (2015).** Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater, Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS), Vol. 1, N°1, pp.12-18.
- **Hamdaoui O. (2001).** Etude des équilibres et de la cinétique d'adsorption du cuivre Cu II sur les particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté, 3<sup>rd</sup> Algerian Congress of Process Engeneering ACPE3.
- **Hannah S.A., Jelus M., Cohen J.M. (1977).** Removal of uncommon metals by physical and chemical treatment processes, J.W.P.C.F, 11, 2297-2309.
- **Hosovski E , Viakovic A, Sunderic J (1990).** Kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes-Abstracts 23 rd. International Congress on Occupational Health-Montréal.
- **JORA (2006).** Journal Officiel de la République Algérienne. Art N °26 ; 23 Avril 2006.
- **JORA (2011).** Journal Officiel de la République Algérienne. Art N °18 ; 23 Mars 2011.
- **JORA. (1993).** Journal Officiel de la République Algérienne. Normes de rejets dans le milieu récepteur. Art. N°46 (10 juillet), pp 7-12.
- **Kaddouche S (2013)** utilisation de biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de doctorat en chimie applique faculte des sciences, Département de chimie, Université de mouloud Mammeri.Tizi Ouzou.
- **Kemmer F. N. (1984).** Manuel de l'eau, Edition Technique et documentation, Lavoisier, Paris.
- **Kerboub .D ,Fehdi .C (2014).** Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux souterraines : cas de la région d'El Kantar, Sud-Est Algérien, Afrique science 10-127 – 138.
- **Khelfaoui H. Chaffai H. Hani A. Laouar. R (2012).** Impacts des rejets industriels sur les eaux de la région de Berrahal (Nord Est Algérien). Rev. Sci. Technol.. Synthèse 25 , pp.71- 81.

- **Kongsricharoern,N., Polprasert ,C. (1995).** Electro chemical precipitation of chromium ( $Cr^{6+}$ ) from electroplating wastewaters ,wat .Sci. Technol.,31.,109-117
- **Krishnan E. R, Utrecht P.W., Patkar A. N., davis S. J., Pour S. G.,Foerst M E.** (1993). Recovery of Metals from Sludgeset Wastewaters, Pollution Technology Review N<sup>o</sup>.207, ndc, New Jersey, USA.
- **Ku Young., Peters R.W., (1988).** The effect of complexing agents on the precipitation and removal of copper and nickel from solution. Particulate Science and Technology, 6, 441-466
- **Laidani .Y, Henini. G, Khatmi .B, Dellal .A (2009).** Evaluation De La Pollution Des Eaux Du Sous Bassin Versant De L'oued Mina, 2<sup>ème</sup> colloque international de chimie - CIC2- du 1au 3 décembre. Batna, Algérie.
- **Lebrere S.,Mauro-Hun.O (1994).** « Une nouvelle dimension pour l'adsorption : les résines hyper-adsorbantes ». L'eau, l'industrie, les nuisances N<sup>o</sup>175, pp.31-33.
- **Leckie, J.O., Davis, J.A. (1975).** Aqueous environmental chemistry of copper, In: J.O. Nriagu (Ed.), Copper in the Environment. Wiley, New York, pp. 90-12.
- **Lefebvre M. (1990).** Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux, effet de la préoxydation, Thèse de doctorat, Université de Poitier (France).
- **Legube B. (1996).** Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
- **Lenntech (2006).** Normes de l'OMS sur l'eau potable : <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm>
- **Lenoir T. (2011).** Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols : Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques. Grenoble, l'École Doctorale Terre, Univers, Environnement 265 p.
- **Lespagnol G. (2003).** Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir des sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse de docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet.
- **Mahammedi .K (2014).** Exposé sur normes de qualité des eaux potables. Département de biologie. Université de Djelfa.
- **Mahmood M. Brboot I, Balasim A. Abi D, NajahM. AL-Shuwaik. (2011).** Removal of Heavy Metals Using Chemicals Precipitation , Eng.& Tech. Journal , vol.29 , n<sup>o</sup>. 3, pp.595-612.
- **Mcanally, S.L., L. Benefield L., Reed R.B, (1984).** "Nickel Removal from a Synthetic Nickel Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation", Sep.Sci. Technoi., Vol.19, (2-3): 191-217.
- **McFadden F., L. Benefieldet R.B. Reed. (1985).**Nickel Removal from Nickel Plating Wastewater using iron, Carbonate, and Polymers for Precipitation and Co-precipitation. Dans: 40thProc.Ind. Waste Conf., (Purdue),pp.417-429.BocaRaton: Lewis.
- **Mirbagheri S et Hosseini S. (2005).** “Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with objective of reuse “. Desalination, Vol.171, N<sup>o</sup>1, pp.85-93.

- **Mohan .D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr. (2006).** L'adsorption simple, binaire et multi composant du cuivre et du cadmium à partir de solutions aqueuses sur la lignine Kraft-un biosorbant ,Colloid Interface Sci. N°297 , pp. 489–504.
- **Mohan .D, Singh K.P.(2002).** Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, Water Res. N°36, pp.2304–2318
- **N.A.S.D.H. National Academy of Sciences (1977).** Drinking water and Health. Vol 1, Washington, DC.
- **Naseem. R and Tahir.S.S. (2001).** Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Water Res., Vol.33, N°11, pp. 3982–3986.
- **O.M.S (2015).** Intoxication au plomb et santé, N°379.
- **O.M.S. (2004).** Guidelines for drinking-water quality. Third edition. Volume1–Recommendation. Geneva.
- **Ouakouak Ak (2017).** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat en sciences en hydraulique, département de Génie civil et d'hydraulique, université de Biskra.
- **Ouakouak Ak (2017).** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de doctorat en sciences en hydraulique, département de Génie civil et d'hydraulique, université de Biskra.
- **Ouakouak AK, Youcef L (2016).** Adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique, LARHYSS journal, N°27, pp 39-61.
- **Ouanoughi S. (2004).** Possibilités d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux et au sulfate d'aluminium, Mémoire de Magister en hydraulique, Université de Biskra (Algérie).
- **Patterson J.W., Allen H.E., Scala J.J., (1977).** Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. J. Wat. Pollut. Control Fed., N°49, pp.2397-24
- **Paulino A.T., Minasse F.A.S., Guilherme M.R., Reis A.V., Muniz E.C., Nozaki J. (2006).** Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, J. Colloid Interface Sci., N°301, pp.479–487.
- **Peneliau F. (2003).** Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des cations métalliques contenus dans les effluents liquides, Thèse de Docteur de l'Université de METZ (Mention Chimie Minérale et Analytique). Université de METZ, France
- **Peters R.W. et Ku Young, (1988).** Effect of tartrate, a weak complexing agent, on the removal of heavy metals by sulfide and hydroxide precipitation. Particulate Science and Technology, N°6, pp.421-439
- **Peters R.W., Ku Y., (1984).** Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation. Dans "57th Industrial Waste Symposium, Water Pollution Control Fédération Annual Conférence", pp. 553-568.
- **Peters, R.W., T.-K. Chang, (1985).** "The Effect of Particle Size Distribution and Morphology of  $\text{CaCO}_3$  Precipitation in the Presence of "Zn and Cd", Proc. 16th Annual Meeting of the Fine Particle Society, Miami Beach, FL, April 22-26.

- **Pichard, A. (2003).** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS.11 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p.
- **Ping Zhov, Ju-Chang Huang, A Ifredry. F. Li., Shirly Wei. (1999).** Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor, *Water Research*, Vol.33, n o8, p p.1918-1924.
- **Plumlee, G.S., Ziegler, T.L. (2003).** The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials », In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*, Oxford, Elsevier-Pergamon, pp. 264-310.
- **Potelon J. L., Zysman K. (1998).** Le guide des analyses de l'eau potable. Edition. La Lettre du Cadre Territorial. Voiron. France.
- **Rajec P., Matel L., Orechovsda J., Sucha J., Novak I. (1996).** Sorption of radionuclides on inorganic sorbents, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, Articles 2008, 2, 477-486.
- **Reddad Z, Gerente C, Andres Y, Le Cloirec P, (2002).** Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies, *Environ. Sci. Technol.* N° 36, pp. 2067– 2073
- **Rodier J. (1984).** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, Ed. Dunod, Paris.
- **Safa M. (2015).** Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de Docteur en sciences de la Nature et de la Vie, Mascara, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Département de Biologie. Université de Mustapha Stambouli. Algérie.
- **Santé Canada. (1992).** Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : Document technique – Le cuivre. 7 p.
- **Sawyer C.N., Mccarty P. L., Parkin, G. E. (1994).** Chemistry for Environmental Engineering, McGraw-Hill, Inc., New York, fourth edition, 634.
- **Semerjian L., Ayoub G.M., El-Fadel M. (2002).** High pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment, *Advances in Environmental Research*, article in press.
- **Sharma S., Rana S., Thakkar A., Baldi A., Murthy RSR., Sharma R.K(2016).** Physical, Chemical and Phytoremediation Technique for Removal of Heavy Metals, *Journal of Heavy Metal Toxicity and Diseases*, Vol.1 N°:2:10, pp.1-15.
- **Singer,, P. C., Dempsey, B. A, Davis, J. A-, Pisarczyk, K-, Cornwell, D. A, Dart, D. J., Hoffman, M. R, Huang, C. P., Minear, R A, Robinson, B., Sung, W., Theis, T. L. (1988).** A review of solid-solution interactions and implications for the control of trace organic materials in water treatment. *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol 80, N°10, 56.
- **Stiff M.J. (1971).** The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis for differentiating them. *Water Res.*, Vol.5, N°8, pp. 585-599
- **Tardat H., Beaudry J. (1984).** Chimie des eaux, Ed Le Griffon d'argile INC, Québec.
- **Tchobanoglous G., Burton F. L., STensel H., D. (2003).** Wastwater Engeneering. Treatment and reuse. Fourth Edition, Edition McGraw-Hill.

- **U.S.D.I. (2001).** Mercury and cadmium, Fact sheet, U.S. Department of the interior, bureau of reclamation, technical service center, Denver, U.S.
- **Wang L.K., Hung Y. T., Shamas N.K. (2005).** Handbook of Environmental Engineering, Volume 3: Physicochemical Treatment Processes, Edition Humana Press Inc., Totowa, New Jersey.
- **Wei I.W., Basu S., (1990).** Rôle of Solid-Liquid Séparation in the removal of zinc by chemical précipitation. Dans "44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)», Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp.631-636
- **WHO. (2004).** Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets.
- **Winge, D.R., Mehra, R.K. (1990).** Host defenses against copper toxicity », International Review of Experimental Pathology, Vol.31, pp.47-83
- **Yao Z, Zhou L, Bao Z, Gao P, Sun X. (2009).** High efficiency of heavy metal removal in mine water by limestone, Chin. J. Geochem, N° 28, pp.293–298
- **Youcef L., Achour S. (2006).** Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Courrier du Savoir Scientifique et Technique, N° 7, pp.59-65, Université de Biskra, Algérie.
- **Youcef L., Achour S. (2006).** Elimination du cuivre par des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Courrier du Savoir Scientifique et Technique, N°7, pp.59-65.
- **Youcef L., Achour S. (2014).** Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates). Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption , Edition Presses Académiques Francophones, Sarrebruck, Allemagne ISBN : 978-3-8381-4406-1, 208 pages.
- **Youcef L., Guergazi S., Achour S. (2018).** Etude de la rétention Individuelle et binaire des métaux lourds (Cu et Zn) par adsorption sur charbon actif. 1<sup>er</sup> Séminaire Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides (SMEEZA'1) : Eau et Santé, 23-25 Avril, Ouargla, Algérie.
- **Zamzow M. J., Eichbaum B.R., Sandgren K.R., Shanks D.E. (1990).** Removal of heavy metals and other cations from waste water using zeolites, Sep. Sci and Technol, Vol.25, N°13-15, pp.1555-1569.