

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieure et de la recherche



*École Nationale Polytechnique
Département de Métallurgie*

Projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'État en Métallurgie

Thème :

Étude de la récupération de l'étain par voie électrolytique

Proposé et dirigé par :

Mr. DAIMELLAH

Réalisé par :

**Mr. BOUROUGA Houssem
Mr. MERZA Fatih**

Promotion : Juin 2011

Remerciements

Dieu le tout puissant, pour ce qui nous a donné comme savoir, Ô Seigneur fais-nous don de plus de connaissance.

La présentation de ce modeste travail nous offre l'occasion d'exprimer toute notre reconnaissance aux personnes, et aux institutions, qui nous ont aidés de façon inestimable durant la préparation du présent document.

Tout au long de la réalisation de ce mémoire, nous avons été dirigés, suivis et orientés par Monsieur Mr.DAIMELLAH, notre promoteur à l'ENP, nous lui présentons nos sincères reconnaissances. Nous le remercions pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils judicieux, son regard critique sur ce travail qui nous a permis d'avancer dans notre réflexion. Qu'il trouve ici toutes notre gratitude et sympathie.

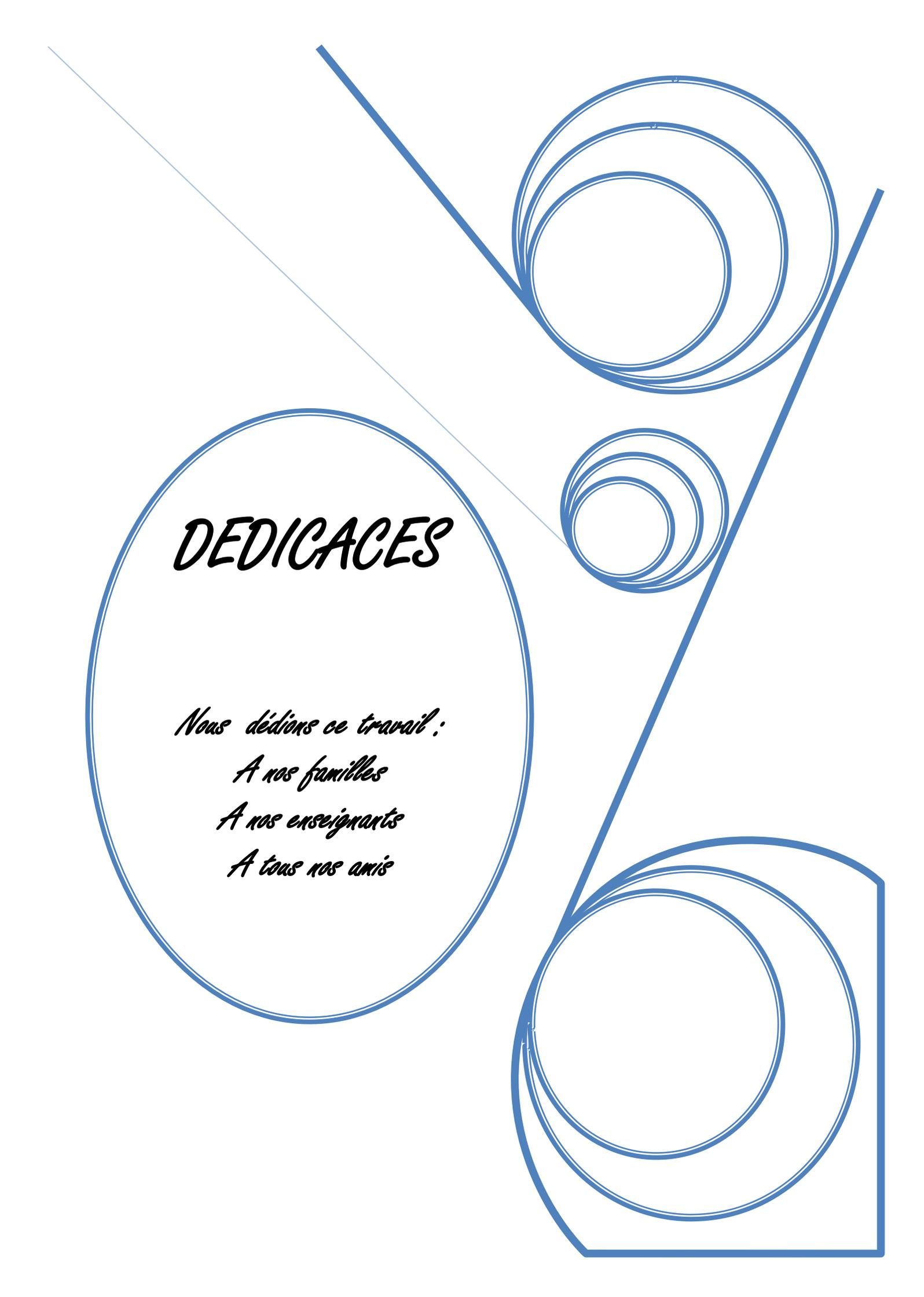
Nous tenons particulièrement à remercier notre enseignant Mr.ABADLI, à l'ENP, département de Métallurgie, d'avoir accepté de présider le jury, ainsi que pour son aide précieuse et ses encouragements. Qu'il trouve ici notre profonde gratitude.

C'est avec plaisir que nous remercions Mr.HELLAL, enseignant à l'ENP, département de Métallurgie, pour ses conseils bénéfiques, ses orientations, son aide précieuse, en plus nous sommes honorés qu'il ait bien voulu participer à notre jury comme examinateur. Qu'il trouve ici notre gratitude et sympathie.

Nous sommes également honorés de compter parmi les membres de jury, Mr.KASSER, enseignant à l'ENP, département de Métallurgie, qui a gentiment accepté d'examiner ce travail et nous faire bénéficier de ses critiques, ainsi que pour son soutien moral.

*Nous tenons à remercier également tous les responsables et personnels de l'entreprise « **Southelec** », pour leur immense dévouement et leur contribution à l'avancée de ce travail.*

Nous terminerons enfin en remerciant l'ensemble de nos chères familles, pour leur compréhension, pour leurs soutiens moraux et constants dans les moments difficiles, Qu'elles trouvent ici toute notre reconnaissance, amour et gratitude.

The page features several decorative blue elements. A thin diagonal line runs from the top-left towards the center. A thick blue line starts from the top-center and spirals outwards to the right. Another thick blue line starts from the top-right and spirals outwards to the bottom-right. A large blue oval is positioned on the left side, containing the main text. The word "DEDICACES" is written in a bold, black, cursive font. Below it, three lines of text are written in a smaller, black, cursive font, each starting with an indentation. The overall design is clean and modern, with a focus on geometric shapes and lines.

DEDICACES

Nous dédions ce travail :

A nos familles

A nos enseignants

A tous nos amis

الملخص :

الدراسة التي أجريناها تتمثل أساسا من الرسكلة الكهربائية للقصدير من صفائح العلب المطلية بالقصدير في محلول الصودا الحار. و درسنا أيضا تأثير كل من الكثافة الحالية للتيار الكهربائي، درجة الحرارة (المورفولوجية والطاقوية)، المسافة بين الأقطاب الكهربائية وطبيعة القطب السالب على خصائص الناتج. النتائج المتحصل عليها سمحت لنا بتحسين العوامل المؤثرة على طبيعة وشكل الناتج.

الكلمات المفتاحية: رسكلة القصدير، الإلكتروليز، القصدير، صفائح القصدير.

Résumé :

L'étude que nous avons effectuée consiste principalement en la récupération par voie électrolytique de l'étain à partir du fer-blanc dans une solution chaude de soude. Nous avons également étudié particulièrement l'influence de la densité de courant, de la température (morphologiques et énergétiques) et de la distance entre électrodes et la nature de la cathode sur les caractéristiques du dépôt.

Les résultats nous ont permis d'optimiser les paramètres influents sur la nature, la forme et l'adhérence du dépôt obtenu.

Mot clés : Récupération de l'étain, l'électrolyse, étain, fer-blanc.

Abstract:

The study we conducted mainly consists of the electrolytic recovery of tin from the tinplate in a warm solution of soda. We also studied particularly the influence of current density, temperature (morphological and energizing) and the distance between electrodes and the nature of the cathode on the characteristics of the deposit. The results allowed us to optimize the parameters affecting the nature, the form and the adherence of the deposit obtained.

Key words: Recovery of tin, Electrolysis, tin, tinplate.

Table des matières

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : GENERALITES

I.1. Généralités sur le fer-blanc.....	3
I.1.1. Définitions.....	3
I.1.2. Nature du fer-blanc	3
I.1.3. Domaines d'applications	4
I.1.4. Propriétés particulière du fer-blanc	5
I.1.5. Fabrication du fer-blanc.....	5
I.1.5.1. Acier de base.....	5
I.1.5.2. Etamage.....	6
I.1.5.3. Refusions	8
I.1.5.4. Passivation	8
I.1.5.5. Huilage	9
I.2. Méthodes de récupération d'étain	9
I.2.1. Introduction.....	9
I.2.2. La chloruration	10
I.2.3. La lixiviation alcaline.....	10
I.2.4. L'électrolyse alcaline.....	11
I.2.5. Les procédés mécaniques et thermiques.....	11
I.3. Généralités sur l'électrolyse :.....	12
I.3.1. Historique.....	12
I.3.2. Définition	12
I.3.3. La cellule d'électrolyse	12
I.3.4. Phénomènes de surtension.....	13
I.3.4.1. Surtension d'activation	13
I.3.4.2. Surtension de concentration	14
I.3.4.3. Surtension de résistance	14

I.3.4.4. Surtension de phase	15
I.3.5. Phénomènes de transport dans une cellule d'électrolyse.....	15
I.3.6. Déférence de potentiel aux bornes d'une cellule	15

CHAPITRE II : RECUPERATION D'ETAIN PAR VOIE ELECTROLYTE

II.1. Introduction.....	19
II.2. Processus anodique	19
II.2.1. Dissolution de l'étain.....	19
II.2.2. Dissolution de l'alliage étain-fer.....	21
II.2.3. Dégagement d'oxygène	21
II.3. Processus cathodique.....	22
II.3.1. Dépôt des cations Sn^{4+}	22
II.3.2. Codépôt d'autres métaux avec l'étain.....	23
II.3.2.1. Potentiels statiques et dynamiques de réduction des ions.....	23
II.3.2.2. Règles concernant la réduction simultanée des métaux	24
II.3.3. Théorie de la décharge d'hydrogène.....	25
II.4. Rendements.....	26
II.4.1. Rendement faradique ρ_F	26
II.4.2. Rendement énergétique ρ_W	27

CHAPITRE III : INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES

III.1. Introduction	29
III.2. Influence des paramètres opératoires	29
III.2.1. Influence de la concentration de l'électrolyte	29
III.2.2. Influence de la nature de l'électrolyte	29
III.2.3. Influence de la densité du courant.....	30
III.2.4. Influence de la température	30
III.2.5. Influence de l'agitation de l'électrolyte.....	31
III.2.6. Influence de la distance entre électrodes.....	31
III.2.7. Influence de la conductivité	32

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.1.Présentation du dispositif expérimental.....	34
VI.2.Mode opératoire.....	37
VI.2.1.Préparation des électrodes	37
VI.2.1.1Préparation de l'anode	37
VI.2.1.2.Préparation de la cathode.....	38
IV.2.2.Essais préliminaires.....	39
IV.2.2.1.Détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte.....	40
IV.2.2.2. Détermination du potentiel de dissolution du fer blanc	40
IV.2.2.3. Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc.....	41
IV.2.3.Essai complémentaires	42
IV.2.3.1.Détermination du potentiel de dissolution du fer-désétamé	42
IV.2.3.2.Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer désétamé.....	42
IV.2.3.3.Détermination de la conductivité de solution.....	43
IV.2.4.Séries d'essai	44
IV.2.5.Caractérisation	45
IV.2.5.1.Observation micrographique.....	45
IV.2.5.2.Mesure de dureté	45
IV.2.5.3.Opération de récupération de l'étain	46

CHAPITRE V : RESULTATS ET INTRPRETATIONS

V.1.Les résultats des essais préliminaires.....	48
V.1.1.Détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte.....	48
V.1.2.Détermination du potentiel de dissolution du fer blanc.....	49
V.1.3. Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc.....	50
V.2.Résultats des Essais complémentaires	51
V.2.1.Détermination du potentiel de dissolution du fer-désétamé	51
V.2.2.Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer désétamé.....	52
V.3.Présentation du dépôt obtenu.....	52
V.4. Résultats de mesure de la dureté	53

V.5.Résultats de l'analyse chimique	53
V.5.1. Analyse du dépôt	53
V.5.2. Nature du précipité	54
V.6. Présentation des résultats de la pesée	55
V.7.Présentation des résultats morphologiques :.....	55
V.7.1.Observation au microscope optique.	55
V.7.2.Observation au microscope électronique à balayage (MEB).	64
V.7.3.Conclusion.....	70
V.7.4.Interprétation des résultats morphologiques	70
V.8.Présentation des résultats énergétiques	71
V.8.1. Effet de la densité de courant	71
V.8.2.Effet de la température	73
V.8.3.Effet de la distance entre électrodes	76
V.8.4.Effet de la nature de la cathode.....	77
V.8.5.Interprétation des résultats énergétiques	79
Conclusion générale.....	80

Liste des figures

Figure 1. <i>Microstructure d'une coupe transversale du fer-blanc</i>	4
Figure 2. <i>Diagramme binaire Fe – Sn</i>	8
Figure 3. <i>Ligne d'étamage électrolytique à bacs verticaux</i>	9
Figure 4. <i>Cellule d'électrolyse</i>	13
Figure 5. <i>Grandeurs caractéristiques d'une cellule d'électrolyse</i>	17
Figure 6. <i>Diagramme E-pH de l'étain à 25°C</i>	19
Figure 7. <i>Caractéristique de la dissolution de l'étain en milieu alcalin</i>	20
Figure 8. <i>Courbe schématique de polarisation relative à une réduction simultanée des métaux M_1 et M_2</i>	24
Figure 8 : <i>Distance entre électrodes</i>	31
Figure 10. <i>Dispositif expérimental</i>	35
Figure 11. <i>Cellule de récupération électrolytique de l'étain</i>	36
Figure 12. <i>Polisseuse utilisée de type FOCIPOLE</i>	39
Figure 13. <i>Polisseuse de finition de type MECAPOL P200</i>	39
Figure 14. <i>Disposition des électrodes dans la cellule</i>	39
Figure 15. <i>dispositif de mesure de la tension</i>	40
Figure 16. <i>Dispositif de mesure du potentiel de dissolution</i>	40
Figure 17. <i>Dispositif expérimentale détermination de la courbe intensité-potentiel</i>	41
Figure 18. <i>Potentiostat (model 362)</i>	42
Figure 19. <i>Dispositif de mesure de la conductivité de la solution de NaOH à 10g/l</i>	43
Figure 20. <i>Microscope optique OLYMPUS</i>	45
Figure 21. <i>Micro-duromètre SHIMATZU HMV-M3</i>	46
Figure 22. <i>Courbe intensité-potentiel</i>	48
Figure 23. <i>Courbe potentiel-temps du fer blanc</i>	49
Figure 24. <i>Courbe de polarisation (Log i-E) du fer-blanc</i>	50
Figure 25. <i>Courbe potentiel- temps du fer-désétamé</i>	51
Figure 26. <i>Courbe de polarisation (logi-E) du fer-désétamé</i>	52
Figure 27. <i>Dépôt électrolytique d'étain sur l'acier</i>	52

Figure28. Observation transversale du dépôt.....	53
Figure29. Résultats d'analyse par l'EDAX du dépôt.....	54
Figure30. Forme du dépôt sur la face de l'électrode (a ,b ,c).....	57
Figure31. Forme du dépôt au bord de l'électrode (a, b, c).....	59
Figure 32. Forme du dépôt sur la face de l'électrode (a, b, c).....	61
Figure 33. Forme du dépôt au bord de l'électrode (a, b, c).....	63
Figure 34. Forme du dépôt sur la face de l'électrode (a, b ,c)	65
Figure 35. Forme du dépôt au bord de l'électrode (a, b ,c).....	67
Figure 36. Forme du dépôt sur la face de l'électrode (a, b).....	68
Figure 37. Forme du dépôt au bord de l'électrode (a,b).....	69
Figure 38. Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes densités de courant.....	71
Figure 39 . Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes densités de courant.....	72
Figure 40. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité du courant.....	73
Figure 41. Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes températures.....	73
Figure 42 . Evolution de la tension stabilisée en fonction de la température.	74
Figure 43. Evolution de la conductivité en fonction de la température pour une solution NaOH à 10 g/l.....	74
Figure 44. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la température.....	75
Figure 45. Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes distances entre électrodes.....	76
Figure 46. Evolution de la tension stabilisée de la cellule en fonction de la distance..	76
Figure 47. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre électrode.....	77
Figure 48. Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différents types de cathodes.....	78

Liste des tableaux

<i>Tableau 1. Différents méthodes d'essais d'élimination du revêtement organique sur le fer blanc</i>	37
<i>Tableau 2. Première série d'essais effectués</i>	44
<i>Tableau 3. Deuxième série d'essais effectués</i>	44
<i>Tableau 4. Résultats de la pesée</i>	55
<i>Tableau 5. Evolution morphologique du dépôt en fonction des paramètres opératoire</i>	70
<i>Tableau 6. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité du courant</i>	72
<i>Tableau 7. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la température</i>	75
<i>Tableau 8. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité de la distance entre électrode</i>	77
<i>Tableau 9. L'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la nature de l'électrode</i>	78

Introduction

L'étain est un métal dont la production remonte à l'Antiquité. N'étant plus fort utilisé à l'état pur, il risque de ne plus être connu du grand public qu'à travers les antiquaires ou les manufactures d'objets d'art : d'aucuns pourraient même s'étonner d'apprendre sa présence dans le bronze, le fer-blanc ou les soudures qui ensemble constituent actuellement près des trois quarts de la consommation mondiale d'étain. En réalité, de ces trois applications industrielles de l'étain, seules les soudures le renferment à des teneurs élevées : les bronzes n'en contiennent généralement qu'environ 10 % et les couches d'étain constituant le fer-blanc ne représentent qu'environ 3g/m^2 par face.

L'histoire de l'étain est mouvementée. En 1973, le pic de la consommation d'étain à 253.000 tonnes (Record qui n'a été franchi qu'en 2000 avec une consommation de 268.000 tonnes) marquait la forte demande de fer étamé pour boîtes de boisson. Dans les 6 années suivantes, le cours de l'étain a augmenté pour quadrupler. Du fait que la demande sur l'étain ne cesse d'augmenter et l'incapacité de la métallurgie extractive d'offrir plus, à cause des concentrés métallurgique plus pauvres en étain et plus riches en fer, sans oublier son coût élevé, sa récupération à partir des déchets devient une nécessité.

La récupération de l'étain depuis les déchets urbains et industriels est la meilleure façon de réduire la consommation et de protéger l'environnement.

Plusieurs méthodes de récupération de l'étain à partir des déchets urbains et industriels sont mises au point, on cite de la littérature :

- La chloruration
- La lixiviation alcaline
- L'électrolyse alcaline
- Les procédés mécaniques et thermiques

Pour notre étude, nous avons étudié le procédé de récupération de l'étain par voie électrolytique (électrolyse alcaline) du fer-blanc au sein du laboratoire de métallurgie de l'école. Notre but dans ce travail est l'obtention de l'étain en forme récupérable, mais également l'étude des influences des conditions opératoires sur la nature et le rendement du dépôt.

Partie
Bibliographique

Chapitre I. Généralités

Avant d'aborder le procédé de récupération de l'étain par voie électrolytique il est nécessaire de donner quelques généralités sur le fer-blanc ainsi que des notions de base sur la méthode de récupération employée « l'électrolyse ».

I.1.Généralités sur le fer-blanc

I.1.1.Définitions

- On appelle fer-blanc une mince feuille d'acier doux, d'une épaisseur inférieure à 0,49 mm, recouverte d'étain sur une face ou deux faces.
- Le fer-blanc possède une structure stratifiée ; on rencontre, en partant de l'acier, une couche d'étain allié, une couche d'étain libre, une couche de passivation et une couche d'huile.
- Il unit, en un produit peu coûteux, la résistance mécanique et l'aptitude à la déformation, et le bel aspect de l'étain [2].

I.1.2.Nature du fer-blanc

Le fer-blanc est un produit laminé plat soit en bandes, soit en feuilles d'acier doux ou extra-doux, étamé d'une couche d'étain pur, l'épaisseur de l'acier étant comprise entre 0.15 et 0.5 μm [3].

Il possède une structure stratifiée, qui se présente en trois couches superposées. Si on part de l'acier de base, on rencontrera les couches successives suivantes :

- A. La première couche :** C'est une couche d'alliage (Fe-Sn) de formule stœchiométrique FeSn_2 et qui possède une épaisseur de l'ordre d'un dixième (1/10) de micromètre.
- B. La deuxième couche :** C'est une couche d'étain pur d'épaisseur comprise entre 0.15 et 2 micromètres.
- C. La troisième couche :** C'est une couche d'oxyde d'étain de quelques nanomètres.
- D. La quatrième couche :** C'est une couche d'huile de quelques nanomètres et qui est appliquée à la bande étamée avant d'être bobinée ou cisailée en feuilles. Ce film très mince favorise le glissement de ses feuilles lors des transformations ultérieures (par exemple : dans le défilage des feuilles, passages sur lignes,...etc.). Sa présence est nécessaire aussi pour permettre l'impression du fer-blanc.

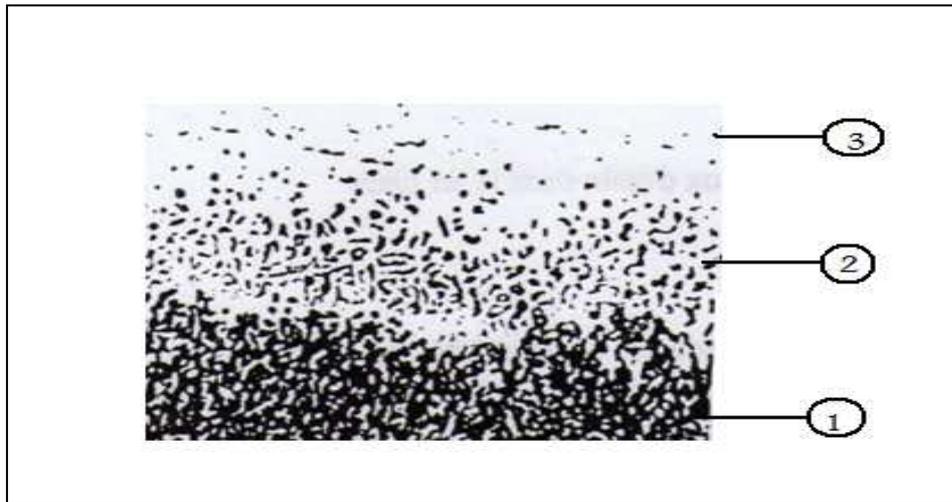


Figure 1. Microstructure d'une coupe transversale du fer-blanc [3].

(Attaque au picral, grossissement : horizontal 2000 ; vertical 20000)

D'après la figure on distingue les trois principales couches formants le fer blanc :

- 1- Acier de base
- 2- Composé intermétallique FeSn_2
- 3- Etain

I.1.3. Domaines d'applications

L'étain est très peu utilisé à l'état de métal. Certaines applications sont toute fois typiques et bien connues [4] :

- A l'état extrudé, sous forme de tubes souples pour pommades, peintures... ou de tuyaux pour eau distillée, boissons gazeuses...;
- A l'état laminé, sous forme de feuilles d'emballage d'aliments, condensateurs, capsules de bouteilles...

Il faut y ajouter les utilisations sous forme de poudre en métallurgie des poudres, entre autres, comme constituant de bronzes autolubrifiants (pour l'industrie automobile), et comme additif (2 %) aux poudres de fer dont il accélère le frittage et abaisse la température.

Le fer-blanc dont l'étain est un composant, est utilisé dans plusieurs domaines de l'industrie. Parmi ses domaines, on cite les plus importants [4]:

- Fabrication des boîtes de conserves alimentaires.
- Fabrication des récipients pour lubrifiants, peintures, cosmétiques, ...etc.

- Fabrication des bouchages mécaniques (bouchons, couronnes,...).
- Il est utilisé aussi dans l'industrie mécanique et électronique (automobiles, radios, compteurs à gaz ...etc.).

I.1.4. Propriétés particulière du fer-blanc

A. Soudabilité : Le revêtement d'étain permet de réaliser facilement des soudures électriques et des soudures tendres aux alliages étain-plomb (Sn-Pb) à vitesse élevée. Cette propriété confère au fer-blanc un assemblage étanche et solide [3].

B. Aptitude au vernissage et à l'impression : Le revêtement d'étain offre une surface se prêtant aisément à l'application de vernis, soit pour renforcer sa protection, ou pour la décorer de façon très attrayante [3].

C. Résistance du fer blanc à la corrosion : Comme mentionné auparavant, le fer-blanc est principalement utilisé sous forme d'emballage destiné à l'industrie alimentaire, où des réactions différentes peuvent se produire à sa surface, selon qu'il s'agit de l'extérieur (corrosion externe) ou de l'intérieur de l'emballage (corrosion interne).

C.1. Corrosion externe (atmosphérique) : L'extérieur des emballages subit la corrosion atmosphérique, cette corrosion n'est effective qu'en présence de condensation d'humidité. Elle se manifeste sous forme de rouille aux pores et aux blessures de revêtement d'étain. Cependant, un traitement de passivation sera appliqué au fer-blanc afin de retarder efficacement l'apparition de la rouille.

C.2. Corrosion interne (à l'intérieur) : L'intérieur des emballages subit l'action du contenu, en général, n'est corrosif que lorsqu'il se présente sous forme liquide ou pâteuse. En effet, l'étain résiste mal aux milieux acides oxydants. Dans ses cas, un vernissage approprié du fer-blanc apporte une solution à ce problème.

I.1.5. Fabrication du fer-blanc

I.1.5.1. Acier de base

C'est un acier doux dont la composition chimique (% en masse) peut varier jusqu'à ces limites supérieures :

Carbone.....	≤ 0.13
Manganèse.....	≤ 0.7
Phosphore	De 0,015 à 0,15
Soufre.....	≤ 0.05
Azote	≤ 0.02
Silicium	≤ 0.02
Cuivre	≤ 0.2

Le carbone confère à l'acier résistance mécanique et dureté. Les teneurs en aluminium et en silicium varient en fonction du type de désoxydation. Le phosphore et

L'azote jouent le rôle d'agents raidisseurs; ils ne sont cependant présents dans l'acier, à des teneurs correspondant éventuellement aux limites supérieures indiquées, que s'ils ont été ajoutés intentionnellement pour réaliser du fer-blanc à usages spéciaux, comme par exemple des emballages devant supporter de fortes pressions internes.

En présence de milieux corrosifs, la teneur en phosphore doit être réduite, cet élément diminuant la résistance à la corrosion. D'une façon générale, la composition chimique de l'acier n'est pas sans incidence sur la résistance à la corrosion du fer-blanc par les produits alimentaires acides. Ainsi, moins il y a de traces de non-métaux dans l'acier, meilleure en est la résistance naturelle à la corrosion [2].

Il y a deux types d'acier de base :

- L'acier du fer-blanc destiné aux produits fortement corrosifs : il doit être pauvre à la fois en non-métaux et en éléments métalliques résiduels.
- Celui destiné aux milieux moyennement corrosifs : les restrictions relatives au phosphore et au cuivre sont allégées et celles relatives aux éléments résiduels supprimées.

I.1.5.2. Etamage

Le revêtement d'étain d'épaisseur de 0.4 à 2 μ peut être appliqué par deux méthodes. Soit par immersion dans un bain d'étain en fusion (fer-blanc étamé à chaud), soit par dépôt électrolytique dans une solution contenant des sels d'étain (fer-blanc électrolytique) [3].

A. Etamage à chaud (par immersion)

A.1. introduction

C'est un procédé très ancien qui a une application très simple à cause de bas point de fusion d'étain ($\sim 232^\circ\text{C}$). Il est délaissé au profit de l'étamage électrolytique mais son emploi se justifie encore par ce qu'il est peu coûteux et il donne une grande qualité des revêtements, avec un équipement très simple [3].

A.2. Principe

Le principe est simple, il consiste à immerger dans un bain fondu d'étain pur (99,97%Sn) une plaque d'acier doux ou extra-doux (contenant peu d'éléments d'alliage). L'épaisseur moyenne du revêtement obtenu par ce procédé est de 7.5 à 40 μm , mais à l'aide des installations modernes, il est possible d'obtenir une épaisseur d'environ 2.5 μm [3].

A.3. Avantage

L'étamage par immersion donne directement des revêtements brillants, formant entre l'étain et le substrat une couche d'alliage (Fe-Sn). Cette couche accroît la résistance à la corrosion et assure une excellente adhérence au revêtement ainsi qu'aux soudures [3].

B. Etamage par électrolyse

B.1. Introduction

A cause de la facilité de l'emploi de l'étamage par immersion (bas point de fusion) et ses résultats donnant des revêtements brillants, l'étamage électrolytique est resté longtemps sans développement notable. Les revêtements obtenus par ce procédé étaient mats et il fallait les soumettre à une opération de fusion dans un bain d'huile à 250°C pour les rendre brillants. Ce n'est qu'à partir de ses dernières années que des bains à dépôts vraiment brillants ont pu être obtenus grâce à l'emploi d'agents d'addition particuliers [3].

B .2. Principe

L'étain pouvant exister en solution à l'état bivalent ou tétravalent, l'électrodéposition se fera à partir de bains stanneux (Sn^{2+}) ou stannique (Sn^{4+}).

Le fer blanc électrolytique est obtenu par deux méthodes :

1. Soit par étamage alcalin à partir de bain alcalin de stannates de sodium ou de potassium,
2. Soit par étamage acide à partir de bains acides de sels stanneux.

Le dépôt d'étain, à épaisseur égale, consomme moins d'énergie électrique en bain acide qu'en bain alcalin. C'est pour cette raison et d'autre que presque toutes les lignes d'étamage font appel à des électrolytes acides.

Cependant, le revêtement d'étain obtenu n'est pas brillant mais d'un aspect gris stanné. Pour obtenir l'aspect spéculaire, la bande étamée, après rinçage à l'aide d'une solution diluée de l'électrolyte d'étamage suivi d'un séchage, et portée à une température supérieure au point de fusion de l'étain (~300°C) soit par effet joule, soit par induction. Dès que le revêtement est fondu, la bande est trempée dans un bac d'eau ($T= 50\div 60^\circ\text{C}$) afin de solidifier le dépôt d'étain. Une couche d'alliage FeSn_2 d'une épaisseur très mince sera formée à la surface de la bande d'acier au cours de la fusion du dépôt d'étain. Cette opération donne à la plaque un aspect brillant et augmente l'adhérence du dépôt.

Une fois que le fer-blanc est brillanté, il est soumis à un traitement de passivation pour stabiliser sa surface contre l'oxydation et la sulfuration. Après passivation, le fer-blanc est rincé, séché puis huilé par immersion dans une émulsion à base d'huile de coton pour former un film d'huile qui favorisera le glissement du fer blanc au cours de sa transformation sur machine [3].

B .3.Avantage

Le revêtement d'étain obtenu par étamage électrolytique possède une surface de bonne régularité, grâce au bon pouvoir de recouvrement des bains d'étamage. En plus de cela, l'épaisseur de ce revêtement est contrôlée, c'est-à-dire qu'elle est facilement

adaptée à l'usage auquel l'objet est destiné, ce qui n'est pas le cas avec l'étamage par immersion qui ne permet de déposer que des épaisseurs d'étain comprise entre 7.5 et 40 μm , sauf dans des cas particuliers où il peut atteindre des épaisseurs minimales jusqu'à 2.5 μm [3].

I.1.5.3. Refusion

Elle brillante le fer-blanc mat et induit la formation d'une couche d'alliage FeSn_2 entre l'étain et l'acier selon le diagramme d'équilibre Fe-Sn (figure 2). À cet effet, la bande est chauffée au-dessus du point de fusion de l'étain. Le moyen le plus simple est d'opérer par effet Joule entre deux rouleaux conducteurs (figure 3, repère H). Un moyen plus élaboré fait appel à un mélange de conduction et d'induction à haute fréquence. La mise en œuvre d'induction permet de fixer la ligne de fusion de l'étain à une position donnée de l'installation; on contrôle ainsi l'oxydation de l'étain liquide par l'air, on évite le démouillage de l'étain qui conférerait un aspect granuleux au fer-blanc refondu et agirait sur l'épaisseur de la couche FeSn_2 . Quelques fractions de seconde après refusion, la bande est trempée dans un bac d'eau pour arrêter l'oxydation de l'étain fondu et assurer une taille convenable aux cristaux d'étain. L'eau du bac de trempe, régulé en température, est de plus agitée pour homogénéiser la taille du grain d'étain [1].

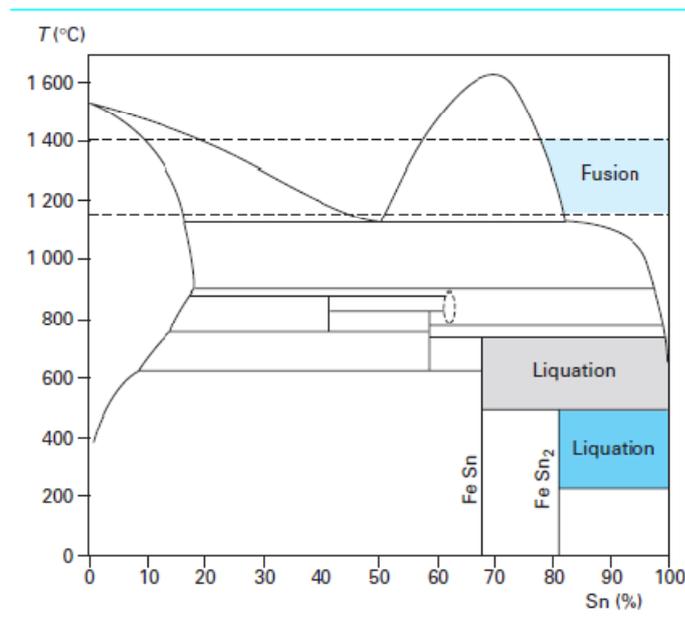


Figure 2. Diagramme binaire Fe – Sn [4].

I.1.5.4. Passivation

On traite la surface du fer-blanc pour éviter son jaunissement (dû à la croissance exagérée du film d'oxyde), prévenir sa coloration au contact de produits sulfurants et faciliter la tenue des revêtements organiques et augmenter sa résistance à la rouille. Cela se fait par passage dans une solution aqueuse diluée de l'ion bichromate, quel'on se contente d'une immersion ou que l'on en complète l'effet par une légère passe

cathodique. L'opération est terminée par un rinçage à l'eau désionisée et par un séchage (figure 3, repères I et J) [1].

I.1.5.5. Huilage

On huile le fer-blanc pour prévenir les rayures et faciliter son engagement dans les machines (figure 3, repère K). Les huiles mises en œuvre sont des composés stables et compatibles avec l'alimentation humaine. On réalise l'application à des taux spécifiés au moyen d'un huileur électrostatique [1].

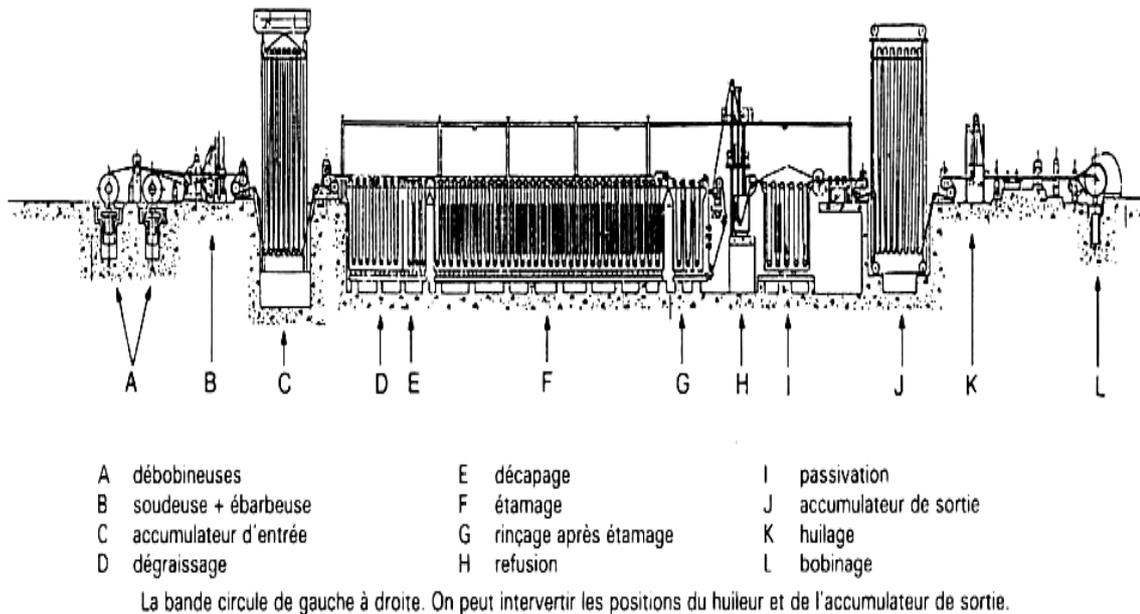


Figure 3. Ligne d'étamage électrolytique à bacs verticaux [1].

I.2. Méthodes de récupération d'étain

I.2.1. Introduction

L'étain est un métal dont la production remonte à l'antiquité. N'étant plus fort utilisé à l'état pur, il risque de ne plus être connu du grand public qu'à travers les antiquaires ou les manufactures d'objets d'art : d'aucuns pourraient même s'étonner d'apprendre sa présence dans le bronze, le fer-blanc ou les soudures qui ensemble constituent actuellement près des trois quarts de la consommation mondiale d'étain. En réalité, de ces trois applications industrielles de l'étain, seules les soudures le renferment à des teneurs élevées ; les bronzes n'en contiennent généralement qu'environ 10 % et les couches d'étain constituant le fer-blanc ne représentent que de l'ordre de 2 g/m^2 par face. La demande sur l'étain ne fait qu'augmenter c'est pour quoi plusieurs méthodes ont été mises au point pour le récupérer [4].

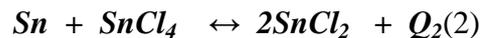
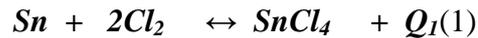
Les méthodes de récupération de l'étain à partir fer-blanc citées dans la littérature sont les suivantes :

- Chloruration

- Lixiviation alcaline
- Électrolyse alcaline
- Les procédés mécaniques et thermiques

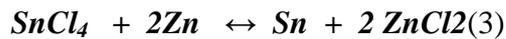
I.2.2. La chloruration

Dans ce procédé les déchets de fer blanc sont traités par des chlores gazeux secs à froid. Selon les réactions (1) et (2), l'étain est transformé en chlorure stannique et le fer reste inattaqué.



Q_1 et Q_2 sont les chaleurs dégagées.

S'il y a de la vapeur d'eau le chlore va réagir avec le fer pour former $FeCl_3$. La réaction de chloruration se produit dans un réacteur sous une pression de 0,8 à 2 atmosphères, constamment refroidi pour éviter la formation de $FeCl_3$ à haute température. Ensuite on récupère l'étain de $SnCl_4$ selon la réaction (3) en utilisant le procédé de cémentation par le zinc.



La pureté d'étain atteint 99.5% avec 0.1 à 0.25 % de plomb. Le fer restant est lavé par l'eau chaude puis par la solution diluée de NaOH à 90°C. Après son séchage il sera un bon matériau pour la sidérurgie.

On utilise aussi l'acide chlorhydrique assez concentré pour traiter les déchets de fer blanc à chaud. Cela permet d'obtenir une solution aqueuse et fortement acide de chlorure stanneux et éventuellement des sels de plomb et d'aluminium[5].

I.2.3. La lixiviation alcaline

Dans ce procédé les déchets de fer blanc sont traités à chaud par une solution de soude caustique en présence d'un oxydant. Il résulte de cette réaction chimique (4) du stannate de sodium et éventuellement des sels de plomb et d'aluminium [5].



Pour accélérer cette réaction on ajout de l'oxygène.

Dans ce cas la réaction est :

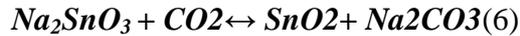


On peut utiliser d'autre oxydant comme l'acétate de plomb : $Pb(C_2H_3O_2)_2$, PbO , MnO_2 , $NaNO_3$,etc.

L'étain est obtenu à partir de la solution de stannate de sodium (Na_2SnO_3) en utilisant trois procédés différents :

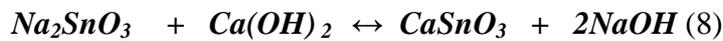
➤ **Procédé CO_2 :**

On souffle le gaz CO_2 ou NaOH_3 dans la solution de stannate de sodium, selon les réactions (6) et (7) l'étain va précipiter sous forme de SnO_2 .



➤ **Procédé Ca(OH)_2 :**

En ajoutant de Ca(OH)_2 dans la solution de stannate de sodium, l'étain va précipiter sous forme de CaSnO_3 selon la réaction (8).



➤ **Procédé H_2SO_4 :**

En ajoutant de H_2SO_4 dans la solution de stannate de sodium, l'étain va précipiter sous forme de Sn(OH)_4 selon la réaction (9).



I.2.4. L'électrolyse alcaline

Le procédé électrolytique de récupération d'étain à partir du fer blanc appelé désétamage, peut se dérouler aussi bien en milieu acide (dans une solution de sulfate) qu'en milieu alcalin (dans une solution de potassium ou de sodium en présence d'oxydant), méthode plus courante.

Ce procédé consiste en une dissolution de l'étain du fer blanc qui est l'anode d'une cellule électrolyse, qui se dépose sur la cathode (en acier) par phénomène de transport de matière à travers une solution alcaline (NaOH) chaude [3].

I.2.5. Les procédés mécaniques et thermiques

Les différents procédés mécaniques et thermiques utilisés dans la récupération de l'étain sont :

1. Chauffage du fer blanc : Le fer-blanc est chauffé dans un dispositif fermé contenant de la vapeur d'eau à 350°C , ce qui permet de fusionner l'étain et de faire passer le fer sous forme d'oxyde de fer FeO .
2. Traitement du fer blanc dans le plomb fondu : On plonge du fer blanc dans un bain contenant du plomb fondu ce qui permet de former l'alliage Pb-Sn à 5% d'étain, en soufflant de l'air dans l'alliage Pb-Sn les oxydes PbO et SnO_2 se forment et flottent à la surface du bain fondu. Par fusion réductrice dans

un creuset du mélange des deux oxydes PbO et SnO_2 on obtient de l'alliage de soudure.

3. Traitement du fer blanc dans un tambour tournant : On introduit dans un tambour tournant du fer blanc, du sable et de la sciure de bois. En chauffant le tambour à une température de 150 à 170 °C et en faisant tourner ce tambour, l'étain se sépare de la surface du fer blanc sous l'effet des chocs thermomécaniques.

Ces procédés sont utilisés pour des déchets de fer blanc ayant des couches d'étain épaisses [5].

I.3.Généralités sur l'électrolyse :

I.3.1.Historique

L'électrolyse est une méthode qui permet de réaliser des réactions chimiques grâce à une activation électrique. C'est le processus de conversion de l'énergie électrique en énergie chimique. Elle permet par ailleurs, dans l'industrie chimique, la séparation d'éléments ou la synthèse de composés chimiques. La première électrolyse par courant continu (électrolyse de l'eau) a été réalisée le 2 mai 1800 par deux chimistes britanniques, William Nicholson (1753-1815) et Sir Anthony Carlisle (1768-1842), quelques jours après l'invention de la première pile électrique. Par ailleurs, onze ans auparavant J. R. Deiman et A. Paets van Troostwijk avaient déjà réalisé une électrolyse de l'eau au moyen d'une machine électrostatique et d'une bouteille de Leyde sans réussir à interpréter la réaction observée [6].

I.3.2.Définition

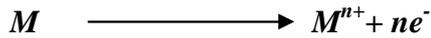
L'électrolyse est le moyen par lequel l'énergie électrique est transformée en énergie chimique dans le sens des réactions non spontanée (à enthalpie libre positive par conséquence). Les électrodes sont les transformateurs d'énergie. L'oxydation affecte l'anode tandis que la réduction affecte la cathode, et on montre que la nature des réactions électrochimiques dépend de celle des électrodes, de leur potentiel de fonctionnement ainsi que de la composition de l'électrolyte [7].

I.3.3. La cellule d'électrolyse

Généralement, une cellule d'électrolyse (figure 4) est constituée de deux électrodes qui permettent le passage de courant ; une anode (électrode positive) est une cathode (électrode négative), séparées par un électrolyte dans lequel des réactions ont lieu en imposant une tension extérieure supérieure au potentiel d'équilibre de la cellule, ce qui provoque le passage de courant [8].

Ainsi, nous avons :

A l'anode : Dissolution du métal (oxydation).



A la cathode : Réduction du métal (dépôt).

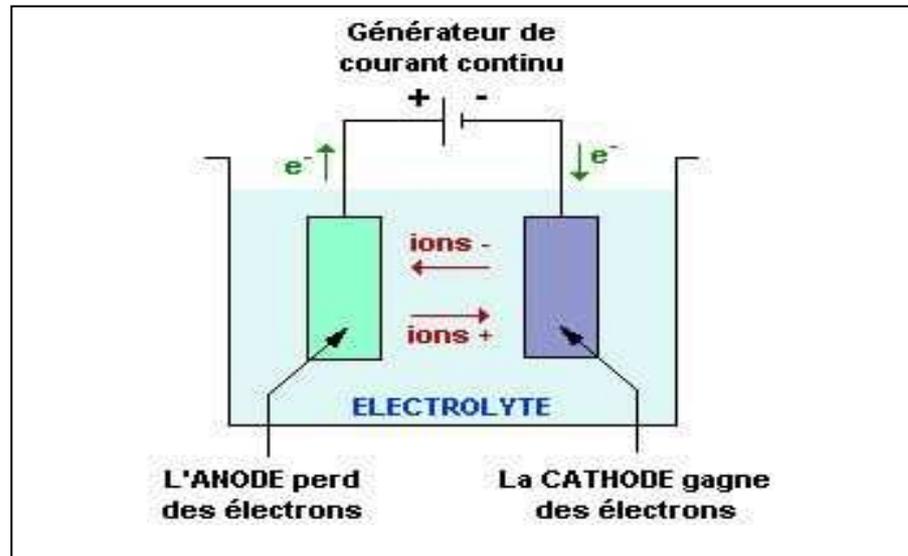
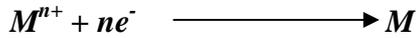


Figure 4. Cellule d'électrolyse[8].

I.3.4. Phénomènes de surtension

Le passage de courant dans une cellule d'électrolyse, se traduit par une surtension η différence entre les tensions appliquées à l'équilibre.

$$\eta = E_{\text{appliquée}} - E_{\text{équilibre}}$$

Cette surtension est considérée comme la somme de différentes surtensions (de concentration, d'activation, de résistance et de phase), qui sont des fonctions dépendantes à la tension du courant[9].

$$\eta = \sum \eta_i$$

$$\eta = \eta_A + \eta_C + \eta_R + \eta_P$$

$\eta_A, \eta_C, \eta_R, \eta_P$: sont les surtensions de concentration, d'activation, de résistance et de phase successivement.

I.3.4.1. Surtension d'activation(ou de transfert)

Elle est la tension nécessaire pour qu'ait lieu le transfert des charges électriques à travers la double couche électrique[9].

Elle correspond aux variations d'énergie libre de l'interface metal-solution liées au passage du métal à l'état d'ions ou inversement. Elle est donnée par l'équation de Tafel :

$$\eta_A = b \log (i/i_0)$$

Avec :

i_0 : densité de courant (A/m²)

b : pente de Tafel

I.3.4.2. Surtension de concentration

Elle est due aux changements de la concentration de la substance électrochimiquement active [10].

Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\eta_C = RT/nF \ln(1-i/i_l)$$

Où :

η_C : surtension de concentration

R: constante des gaz (J/mol. K)

T: température (°K)

F: constante de faraday (C. Eq ch⁻¹)

Avec :

$$i_l = -nFDC_0 / N(1-t_+)$$

i_l : densité de courant limite (A/m²)

D : coefficient de diffusion (cm²/s)

C_0 : concentration de la solution (mol/l)

N : épaisseur de la couche de diffusion (cm)

t_+ : nombre de transport de cation

I.3.4.3. Surtension de résistance (ohmique)

Elle sert à vaincre la résistance ohmique de l'électrolyte et des autres éléments conducteurs de la cellule [11], elle est donnée par la relation suivante:

$$\eta_R = (S_{solution} + R_{film}) I = (d/K + R_{film}) I$$

Avec :

d : distance entre électrodes cm

K: conductivité $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

I.3.4.4. Surtension de phase

S'il s'agit de la formation électrochimique d'une phase cristalline, la surtension de phase est en réalité une combinaison de plusieurs types de surtensions, généralement, la surtension liée à la formation ralentie des germes bidimensionnels et la surtension qui tient à une diffusion superficielle lente. La prédominance de telle ou telle surtension de phase dépend du stade de croissance du dépôt, c'est-à-dire du temps écoulé à partir du moment de déclenchement de l'électrolyte.

Elle est également fonction de la nature du métal et celle de la matière formant la cathode de la composition de la solution, et en particulier de la nature et de la concentration des particules électrochimiquement actives présentes dans la solution, de la densité de courant, de la température, etc.... [12].

I.3.5. Phénomène de transport dans une cellule d'électrolyse

Lors du déroulement d'une électrolyse, les substances réagissant aux électrodes doivent être transportées du sein de la solution vers les électrodes ou inversement. Ce transport peut se faire selon trois modes.

a- La convection :

Agitation ou transport hydrodynamique. En général, les fluides s'écoulent par convection naturelle (convection due à des gradients de masse ou de température) et par convection forcée (si une agitation est créée)[13].

b- La diffusion :

Mouvement des espèces sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique. Elle est due aux modifications de concentrations au niveau de l'électrode en raison du passage du courant lorsque la vitesse de diffusion est inférieure à la vitesse de la réaction électrochimique. La substance électroactive est consommée au fur et à mesure, et il en résulte une limitation de l'intensité [13].

c- Migration :

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes crée un champ électrique entraînant le déplacement des particules chargées. Le courant ionique traversant l'électrolyte, résultant de la migration des cations vers la cathode et des anions vers l'anode. C'est le transport des espèces chargées, sous l'influence du champ électrique entre deux électrodes, le mouvement des charges par migration correspondant au passage du courant dans la solution[14].

I.3.6. Différence de potentiel aux bornes d'une cellule

La différence de potentiel aux bornes d'une cellule en circuit ouvert, $U (I=0)$, est égale, s'il n'y a pas de diaphragme à la valeur absolue de la différence entre les tensions d'abandon des deux électrodes, $E_1 (I=0)$ et $E_2 (I=0)$:

$$U(I=0) = |E_1(I=0) - E_2(I=0)|$$

Lorsqu'un courant I traverse la cellule, les tensions E_A et E_C de l'anode et de la cathode valent :

$$E_A = E_1(I=0) + \eta_A \text{ telle que : } \eta_A > 0$$

$$E_C = E_2(I=0) + \eta_C \text{ telle que : } \eta_C < 0$$

Par ailleurs, le passage du courant produit une chute de tension dit « chute ohmique » dans l'électrolyte, $R I$, la résistance de l'électrolyte, R , est une fonction croissante de la distance interpolaire entre anode et cathode et inversement proportionnelle à la surface des électrodes et à la conductivité de l'électrolyte [14].

Si on néglige les pertes dues aux contacts électriques, la différence de potentiel aux bornes d'une cellule a pour expression :

$$U(I) = E_A - E_C + R I$$

Soit encore :

$$U(I) = U(I=0) + \eta_A - \eta_C + R I$$

Avec :

$U(I)$ = la différence de potentiel aux bornes d'une cellule

$U(I=0)$ = tension de décomposition ($E_1(I=0) - E_2(I=0)$)

$E_1(I=0)$ = tension de l'anode en circuit ouvert ($I=0$)

$E_2(I=0)$ = tension de la cathode en circuit ouvert ($I=0$)

η_A = surtension de l'anode correspondant au courant I

η_C = surtension de la cathode correspondant au courant I

E_A = tension de l'anode correspondant au courant I

E_C = tension de la cathode correspondant au courant I

I = l'intensité qui traverse la cellule

R = la résistance comprise entre les deux électrodes

La figure 5 représente la contribution des différents termes de l'équation à la différence de potentiel aux bornes.

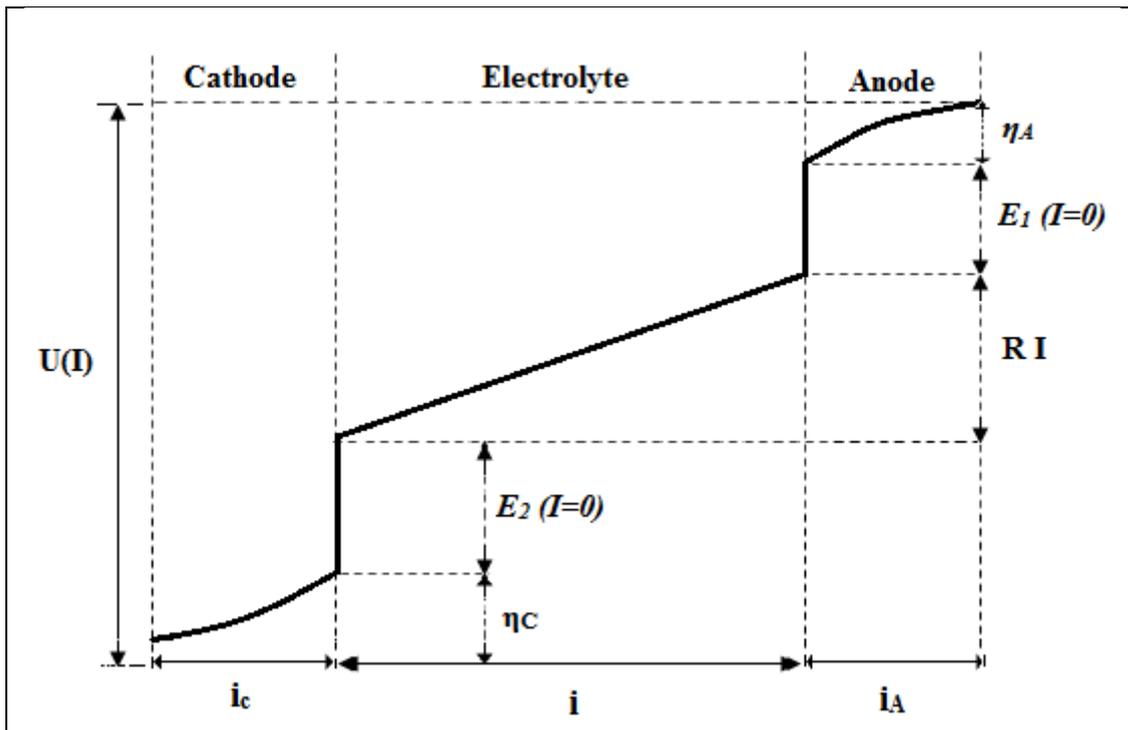


Figure 5. Grandeurs caractéristiques d'une cellule d'électrolyse [14].

**Chapitre II. Récupération de
l'étain par voie
électrolytique**

II.1. Introduction

Bien que le fer-blanc soit étamé à moins de 1% en étain, la refonte du fer nécessite un désétamage préalable, en outre le prix élevé de l'étain justifie sa récupération.

Avant 1900 l'industrie de la récupération de l'étain s'est développée aux Etats-Unis et un peu tard en Allemagne. Les procédés électrolytiques et le procédé au chlore ont été supplantés par le procédé chimique à la soude.

Le procédé électrolytique mis en œuvre en 1882 par la «Goldschmidt Detinning» sur les brevets datant de 1854 consiste en l'électrolyse d'une solution de soude avec le fer-blanc comme anode et une cathode en fer [15].

Cette méthode, consiste en une dissolution de l'étain du fer-blanc qui est l'anode d'une cellule d'électrolyse, et qui par le phénomène de transport de matière à travers la solution se dépose à la cathode (en acier) sous forme d'éponge. Les phénomènes qui se déroulent au niveau des électrodes se résument généralement en deux processus : anodique et cathodique.

II.2. Processus anodique

Les processus anodiques résument la dissolution de l'étain, la dissolution de l'alliage étain-fer et le dégagement d'oxygène.

II.2.1. Dissolution de l'étain

En considérant le diagramme E-pH de l'étain à 25°C (figure 6) on voit que dans certains domaines de pH (entre 0 et 14) une électrode d'étain peut être active ou passive pour le même pH et selon la tension appliquée.

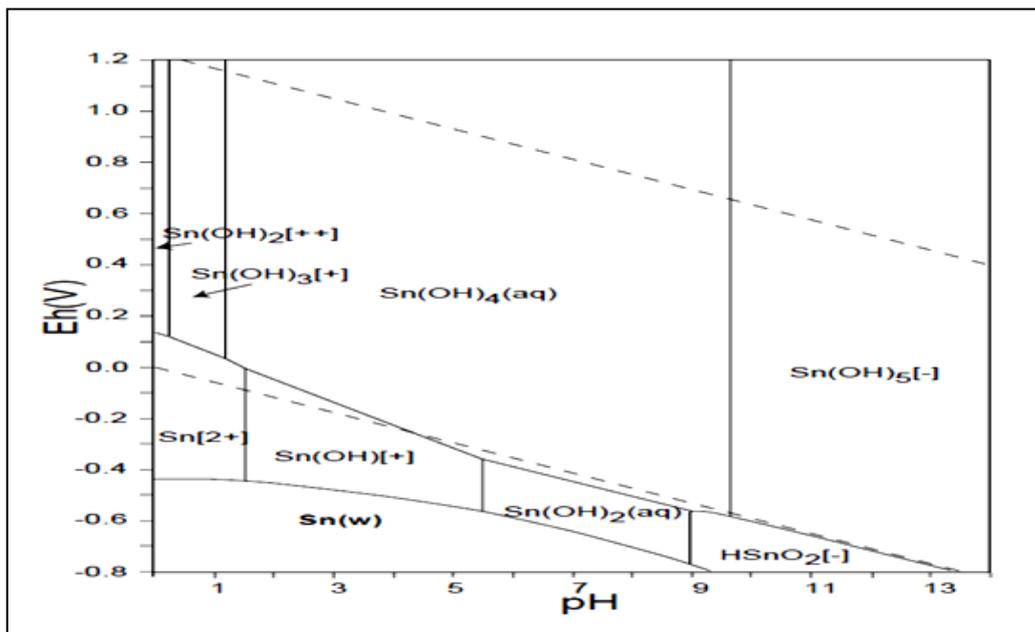


Figure 6. Diagramme E-pH de l'étain à 25°C [16].

En solution alcaline, ce phénomène à été observé pour la première fois en 1906 par Goldschmidt et Eckart. En effet l'électrode peut être active et se dissoudre en ions bivalents (Sn^{2+}) ou tétravalents (Sn^{4+}), ou être passive avec formation de film qui d'après Kerr et Bianchi dépend de plusieurs facteurs, tels que la concentration, la température et la densité de courant [11].

La figure 7 montre les caractéristiques de la dissolution anodique de l'étain en milieu alcalin.

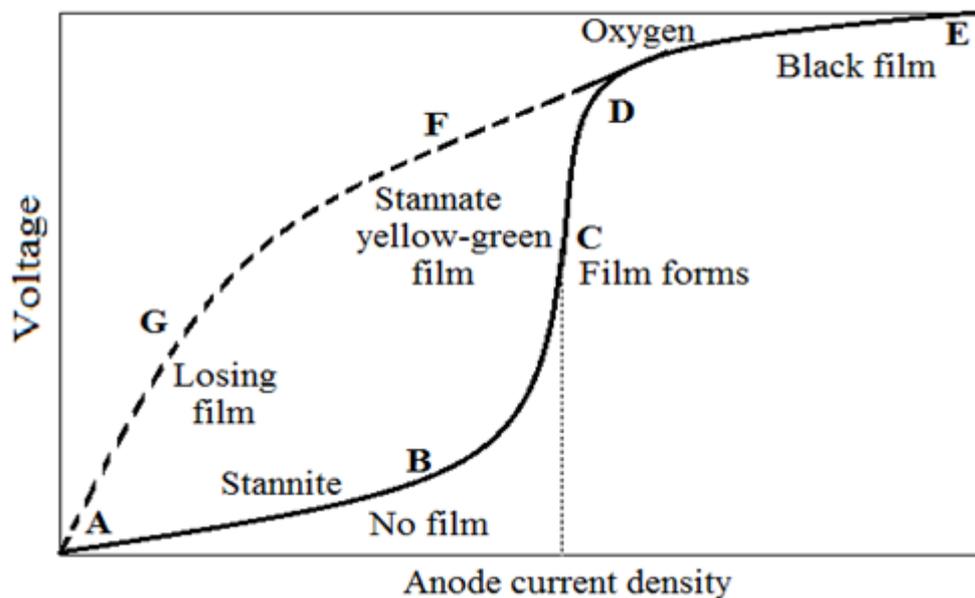
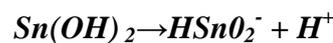


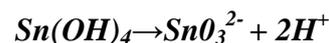
Figure 7. Caractéristique de la dissolution de l'étain en milieu alcalin [11].

En absence de courant, l'anode (étain) en contact avec la solution se recouvre d'un film d'oxyde stannique $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

En appliquant alors une faible densité de courant, l'anode se dissout en ions stanniques (HSnO_2^-) avec une faible tension.



En augmentant ensuite le courant au dessus d'une valeur critique, environ 80 A/m^2 dans une solution NaOH 1N à 40°C d'après Kerr et Biancki, l'anode se recouvre d'une pellicule brune constituée d'oxyde stannique hydraté ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) et devient le siège d'un abondant dégagement d'oxygène, elle cesse alors d'émettre des ions stanniques pour se dissoudre en ions stannates (SnO_3^{2-}) mais avec un faible rendement.



En réduisant alors la densité de courant au moment où l'anode devient passive (DE) à une deuxième valeur critique d'environ 50 A/m^2 l'anode se recouvre d'une pellicule laiteuse jaune pâle constituée d'oxyde stannique hydraté ($\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le dégagement d'oxygène cesse et l'anode se dissout en ions stannates (SnO_3^{2-}) avec un rendement de courant pouvant atteindre 94% [11].

II.2.2. Dissolution de l'alliage étain-fer

La dissolution de l'alliage étain-fer peut survenir une fois la couche d'étain superficielle consommée.

La manière dont se comporte cet alliage fonctionnant comme anode, est liée à la manière dont varie le potentiel de l'électrode (potentiel commun aux deux métaux), et d'une part à la structure de ce dernier.

Dans le cas d'un alliage binaire (comme l'alliage étain-fer), les constituants n'y existent pas toujours à l'état libre, ils peuvent en effet former une solution solide homogène, ou les deux métaux peuvent se dissoudre simultanément puisque l'électrode renferme une seule phase [11].

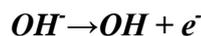
II.2.3. Dégagement d'oxygène

Les ions OH^- constituent la source la plus probable de l'oxygène anodique. La réaction globale de formation de l'oxygène qui résulte de la décharge de ces ions à l'anode peut être représentée comme suit [17] :



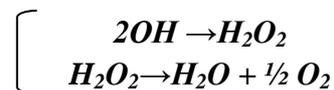
Cette réaction se produit en plusieurs étapes :

En milieu alcalin, il est très probable que la réaction primaire pour la surtension d'oxygène soit la décharge de l'ion OH^- :

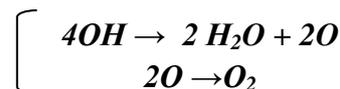


Conduisant à la formation de radicaux OH^\cdot adsorbés sur l'électrode et qui sont instable. Ils peuvent donner lieu à la formation du peroxyde d'hydrogène qui se décompose en donnant de l'oxygène.

Première possibilité :



Deuxième possibilité :



La valeur de surtension de dégagement de l'oxygène dépend de la nature et de l'état de surface du matériau anodique, de la température et de la concentration de l'électrolyte, et parfois du temps [12].

II.3. Processus cathodique

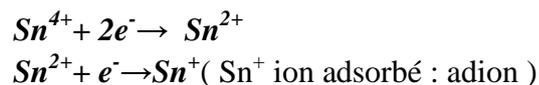
Les processus cathodiques sont la déposition des cations Sn^{4+} ; codéposition d'autres métaux avec l'étain et la décharge des ions H^+ .

II.3.1. Déposition des cations Sn^{4+}

L'électrodéposition de l'étain suit en réalité un processus complexe, car elle est fonction de plusieurs paramètres tels que la densité de courant, la nature du milieu (acide ou basique).

En milieu alcalin, lors de l'électrodéposition de l'étain, on distingue deux mécanismes difficilement dissociables : le transfert de charge et l'intégration de l'atome au réseau cristallin.

Ainsi lors de la réduction du Sn^{4+} à l'état monovalent selon les réactions suivantes :



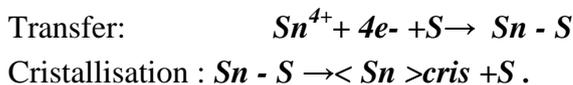
Le processus global se décompose en deux étapes :

- Formation de Sn_{ad} : atome neutre adsorbé sur la cathode.
- Incorporation de cet atome adsorbé (Sn_{ad}) au réseau cristallin.

Cependant la fixation de Sn^+ nécessite la présence d'un centre actif c'est-à-dire un site d'adsorption disponible (S) l'adion diffuse en suite en libérant le site (S) vers la position la plus stable c'est-à-dire celle où il met en commun avec la solution la plus petite surface possible.

Cette position peut être une imperfection du réseau (une dislocation du métal, ou une maille incomplète du cristal) afin de s'y intégrer [11].

Nous formulerons les deux étapes transfert cristallisation comme suit :



II.3.2. Codéposition d'autres métaux avec l'étain

II.3.2.1. Potentiels statiques et dynamiques de réduction des ions

On appelle potentiel statique E_{sta} , le potentiel que prend un métal M lors de sa réduction, sans passage de courant.

Le potentiel statique est donné par la relation de Nernst :

$$E_{sta} = E_0 + (RT/nF) \ln(a) \quad (1)$$

Avec :

E_0 : potentiel standard

R : constant des gaz

T : température

n : valence de l'élément relatif

a : l'activité

Avec le passage d'un courant, le potentiel pris par la cathode est appelé potentiel dynamique.

En effet, lors du passage du courant, il existe une polarisation qui affecte le potentiel

$$\eta = E_{dyn} - E_{sta} \quad (2)$$

Tel que :

$$E_{dyn} = E_0 + (RT/nF) \ln(a) + \eta \quad (3)$$

E_{dyn} : le potentiel dynamique

η : surtension

Pour que deux au plusieurs métaux (en l'occurrence Fe et Sn) soient réduits simultanément à la cathode, il faut qu'ils se trouvent sous forme ionique avec un même potentiel de décharge.

La condition de Codéposition des deux métaux M1 et M2 revient donc à l'égalité

$$E_{1dyn} \approx E_{2dyn} \quad (4)$$

$$E_1^0 + (RT/nF) \ln(a_1) + \eta_1 = E_2^0 + (RT/nF) \ln(a_2) + \eta_2 \quad (5)$$

Pour que l'égalité (4) soit atteinte, il faut modifier les activités et les surtensions vu que les potentiels standards sont différents.

Lors du passage d'un courant global i_g , le potentiel dynamique commun de décharge pour les deux métaux prend la valeur E_{dyn} .

Les vitesses de décharge respectives de M_1 et M_2 sont alors représentées par les densités de courant i_1 et i_2 .

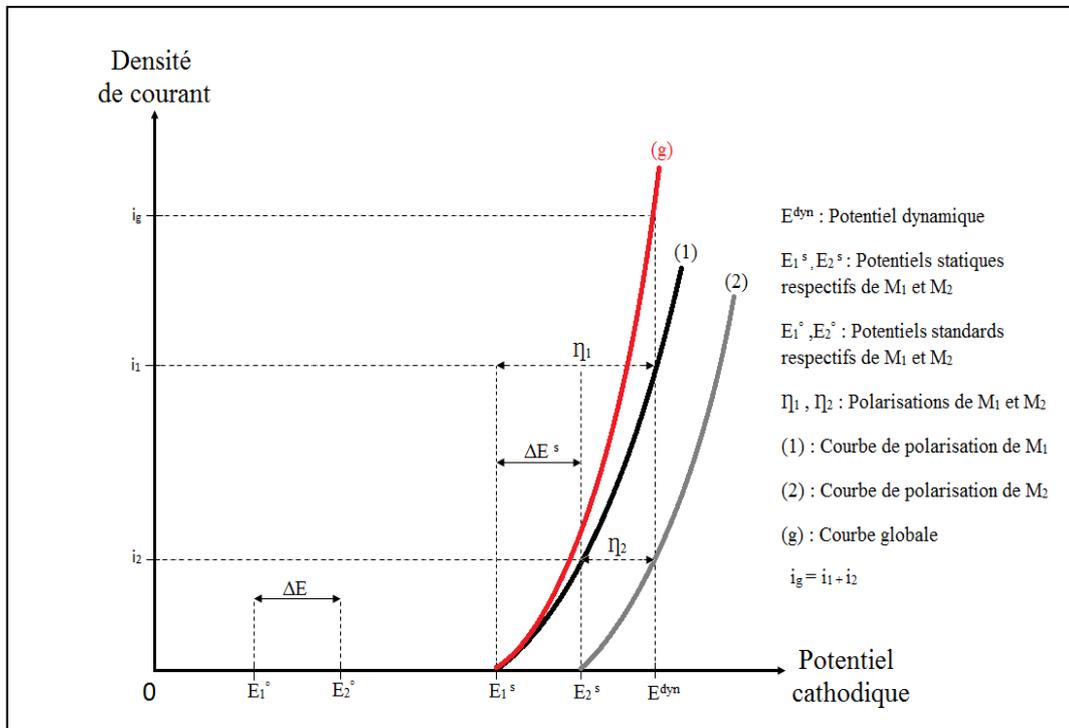


Figure 8. Courbe schématique de polarisation relative à une réduction simultanée des métaux M_1 et M_2 [18].

II.3.2.2. Règles concernant la réduction simultanée des métaux

La décomposition des métaux suit en général les règles suivantes :

1. Dans une opération en continu, si l'on fournit au bain les quantités de deux métaux dans un rapport constant m_1/m_2 , le rapport correspondant du dépôt s'approchera et prendra finalement la valeur ci-dessus (m_1/m_2) ; en supposant que la concentration globale des deux métaux est gardée constante durant l'électrolyse.
2. Une augmentation de la teneur en métal du constituant dans le bain accroît celle de ce métal dans le dépôt.
3. Le rapport de la concentration du métal déposé préférentiellement à celle de l'autre métal est plus faible dans la couche de diffusion cathodique que dans la masse de l'électrolyte.
4. Les concentrations des ions métalliques dans la couche de diffusion tendent vers leurs équilibres avec les métaux constituants de l'alliage déposé.

5. Dans les systèmes où la teneur du métal le moins noble augmente avec la densité de courant, on peut garder sensiblement constante la composition du dépôt en opérant :
- a) A potentiel constant si les paramètres non contrôlés affectent le potentiel du métal le plus noble.
 - b) A densité de courant constante ; si ces paramètres affectent le potentiel du métal le moins noble.

Les conditions a) et b) seront interchangeables si la teneur du métal moins noble décroît avec la densité de courant [18].

II.3.2.3. Théorie de la décharge d'hydrogène

Un des processus cathodiques plus importants est la décharge de l'ion H^+ donnant naissance à l'hydrogène gazeux. La tension électrique à laquelle se décharge l'ion H^+ ne coïncide avec la tension électrique à l'équilibre que pour l'électrode de platine platiné, tandis qu'avec d'autres électrodes, des surtensions plus ou moins élevées sont nécessaires.

Les caractéristiques principales de la surtension d'hydrogène sont les suivantes :

- Elle croît en valeur absolue, lorsque la densité de courant (i) augmente).
- Elle diminue en valeur absolue en fonction d'un accroissement de la température.
- Elle dépend de la nature chimique du matériau constitutif de l'électrode.
- Elle dépend aussi de l'état de surface de l'électrode (lisse, rugueuse, spongieuse) ainsi que de pH de la solution.

Les grandeurs électrochimiques qui caractérisent le processus de la réaction de décharge de l'ion H^+ sont l'intensité ou plutôt la densité de courant d'échange i et le coefficient de transfert α qui peuvent tous deux se déduire de l'équation de Tafel.

Les phénomènes de transport, comme, le flux d'ions vers l'électrode, l'élimination d'hydrogène gazeux provenant de l'électrode et la diffusion de l'hydrogène à l'intérieur de l'électrode...etc, ne deviennent importants que dans des conditions expérimentales particulières [18].

L'équilibre de déshydratation des ions H_3O^+ n'est probablement pas déterminant, mais les phénomènes de décharge des ions et de formation de molécules, deviennent de plus en plus importants au fur et à mesure que les réactions partielles suivantes se succèdent :

- 1- Réduction de l'ion hydrogène en hydrogène atomique sur le métal M de l'électrode :

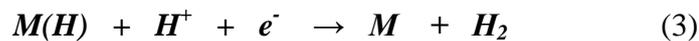


$M(H)$ désigne l'atome H absorbé sur le métal M .

2- a- La combinaison de l'hydrogène atomique pour former la molécule d'hydrogène :

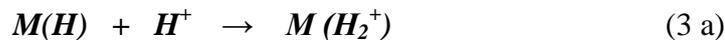


b- La réduction d'un autre ion H^+ suivie de sa combinaison avec un atome existant déjà sur l'électrode :



À son tour, l'équation (3) peut être subdivisée en deux étapes successives :

- La formation d'une molécule-ion hydrogène H_2^+ adsorbée sur le métal



- Et sa réduction :



Toutes les théories de décharge de l'hydrogène admettent que l'étape déterminant la vitesse de la réaction est l'une des réactions partielles (1), (2) ou (3) déjà citées.

Selon la théorie catalytique la réaction déterminante est la réaction (2) (en suppose que la décharge (1) est à l'équilibre et que (3) n'existe pas).

Selon la théorie de la décharge lente, la réaction déterminant la vitesse est la réaction (1), alors que pour la théorie électrochimique, ce serait la décharge de l'ion hydrogène par l'intermédiaire de la réaction (3 b) [18].

II.4.Rendements

II.4.1. Rendement faradique ρ_F

On définit le rendement faradique par la relation :

$$\rho_F = Q_r / Q_{th}$$

Avec : Q_r est la masse métallique réellement obtenue

Q_{th} est la masse qui aurait dû être théoriquement déposée (en g)

Telle que : $Q_{th} = (M I t) / (96500 n)$

Avec : M est la masse atomique du métal (en g)

n est la valence de l'ion déposé

I est l'intensité du courant (en A)

t est la durée de l'électrolyse (en s)

Ce rendement qui traduit l'efficacité d'une électrolyse peut être affecté par des réactions chimiques qui peuvent mettre en jeu un dégagement de gaz, c'est-à-dire le rendement faradique ρ_f caractérise l'efficacité de l'électrolyse [14].

II.4.2.2. Rendement énergétique ρ_w

Le rendement énergétique ρ_w est défini par le rapport :

$$\rho_w = W_{th} / W_r$$

Avec : W_{th} est l'énergie réellement utilisée pour effectuer l'électrolyse

W_r est l'énergie théoriquement nécessaire pour obtenir la même quantité de produit.

Soit : $W_{th} = \rho_F \cdot V_{th} \cdot I \cdot t$

Et : $W_r = V_r \cdot I \cdot t$

Avec : V_{th} est la différence des tensions d'équilibre entre les deux électrodes

V_r est la différence de potentiel aux bornes de la cellule

On obtient : $\rho_w = (\rho_F \cdot V_{th}) / V_r$

Pour une production donnée, le rendement énergétique est donc proportionnel au rendement faradique et fonction décroissante de la différence de potentiel aux bornes de la cellule. Celle-ci est autant plus élevée que la chute ohmique à l'intérieur de la cellule est grande et que les polarisations d'électrode sont importantes [14].

Chapitre III. Influence des paramètres opératoires

III.1. Introduction

La forme et la structure d'un dépôt métallique obtenu par voie électrolytique, dépendent, non seulement du métal, mais encore des conditions de l'électrolyse.

On peut, en effet, pour un même métal, en faisant varier les différents facteurs qui conditionnent l'opération, obtenir une grande variété dans la structure des dépôts, depuis les lisses, adhérents et réguliers jusqu'aux dépôts à gros cristaux [17].

Ces facteurs sont :

- La concentration de l'électrolyte
- La nature de l'électrolyte
- La densité du courant
- La température
- L'agitation de l'électrolyte
- La distance entre électrode
- La conductivité

II.2. Influence des paramètres opératoires

III.2.1. Influence de la concentration de l'électrolyte

La concentration du sel dans lequel s'effectue l'électrolyse exerce une très grande influence sur la structure du dépôt. En générale; une concentration élevée de l'électrolyte favorise toujours la formation d'une structure fine.

En effet, plus la concentration de l'électrolyte est élevée plus est nécessairement grand le nombre de cations dans la couche contiguë à la cathode; dans ces conditions la vitesse de formation des germes de cristallisation doit être favorisée par rapport à la vitesse de développement des cristaux. Le nombre des petits cristaux est d'autant plus grand que la structure du dépôt est plus fine [17].

III.2.2. Influence de la nature de l'électrolyte

Depuis longtemps on sait que l'électrolyse des sels complexes donne des dépôts de meilleure qualité que celle des sels normaux.

Dans le cas des sels complexe, la séparation du métal à la cathode n'est pas le résultat d'une décharge ionique directe, mais celui d'une décharge secondaire.

Ce fait est en accord avec la théorie générale du mécanisme d'un dépôt métallique, la polarisation cathodique étant plus grande en solution de sels complexe que dans les solutions normales, ce que augmente la vitesse de formation des germes, c'est-à-dire tendance à l'amélioration des dépôts [17].

III.2.3. Influence de la densité du courant

La structure du dépôt devient de plus en plus fine à mesure qu'on augmente la densité de courant.

On peut expliquer ce fait en admettant que l'élévation de la densité du courant accroît la proportion de métal qui, au lieu de développer les cristaux déjà formés, se dépose irrégulièrement en constituant de nouveaux germes cristallins. Le nombre de cristaux qui recouvrent la surface cathodique devient alors plus grand et, par suit, ces cristaux sont nécessairement plus petits.

Au surplus, la décharge des ions et la cristallisation du métal ne sont peut-être pas complètement simultanées. On conçoit alors facilement que, pour une vitesse déterminée de la cristallisation du métal qui se dépose, les cristaux formés soient d'autant plus petits que le dépôt est produit plus rapidement [20].

- a. Les densités de courant trop élevées amènent le « brûlage » du dépôt par l'action des causes déjà indiquées : dislocation de l'assemblage cristallin par le dégagement d'hydrogène, et surtout interposition, entre les cristaux, d'oxyde ou d'hydroxyde qui ne sont plus détruits par l'acide, celui-ci ayant disparu de la pellicule cathodique en même temps qu'étaient libérés les ions H^+ .
- b. Lorsque la densité du courant est voisine de la valeur pour laquelle il y a brûlage, la finesse de la structure rend souvent le dépôt brillant (notamment sur les arrêtes, très dur).

III.2.4. Influence de la température

- a. l'élévation de la température accroît la vitesse de diffusion et tend donc, comme l'agitation du bain, à empêcher les ions M^+ ou H^+ de se raréfier exagérément dans la pellicule cathodique. La formation de dépôt spongieux peut être ainsi évitée malgré l'accroissement de la densité du courant. il y a « recul » de la limite supérieure de celle-ci (début de brûlage).
- b. Les dépôts formés sont des cristaux d'autant plus gros que la température d'électrolyse plus élevée.
- c. Le chauffage des bains diminue la tendance de certains dépôt (nickel, fer, etc....) à l'exploitation (lavage). Les tensions internes sont alors moindres que si l'on opère à froid.
- d. Le chauffage de certaines solutions y produit des transformations chimiques nuisibles, en particulier, il accélère fâcheusement l'altération des bains cyanurés [20].

III.2.5. Influence de l'agitation de l'électrolyte

Elle exerce en général une influence favorable, et cela, de plusieurs manières:

- L'agitation du bain tend à égaliser les concentrations. Par conséquent elle empêche les ions du métal de se raréfier exagérément dans le voisinage immédiat de la cathode, ce qui fait que dans le cas : $V_M^+ < V_H^+$, le potentiel de décharge V_M^+ du métal ne s'élève pas jusqu'à trop se rapprocher de celui V_H^+ de l'hydrogène ; le dégagement de ce gaz est ainsi évité. Dans le cas inverse où M^+ est situé au-dessus de H^+ dans la série des tensions, l'agitation pourvoit au remplacement des ions H^+ dans la pellicule cathodique et évite ainsi l'apparition d'hydroxyde dans le dépôt.
- L'agitation détache les bulles microscopiques d'hydrogène qui, en grossissant, formeraient des « piqûres ».
- L'agrégat cristallin, lui même, peut subir, par le frottement rapide de l'électrolyte, une sorte de polissage qui améliore appréciablement sa texture. (application : dépôt obtenus sur des cathodes tournant à grand vitesse).

Par contre, l'agitation des bains empêche les particules solides (boues provenant, par exemple, d'impuretés contenues dans les anodes, etc....) de se déposer au fond des cuves, et provoque alors l'insertion mécanique de ses particules dans le dépôt cathodique (ce qui le rend rugueux). Le filtrage continu des bains supprime cet inconvénient [20].

III.2.6. Influence de la distance entre électrodes

Ce facteur a également une importance dans l'électrodéposition des métaux car une augmentation de la distance entre électrodes peut entraîner la formation de protubérances importantes aux bords des électrodes (figure 8c) à cause d'une concentration plus importante des lignes de courant en ces points, ainsi une diminution de la distance entre électrode peut éviter le développement dendritique au bord des électrodes et peut entraîner une augmentation de conductivité [16].

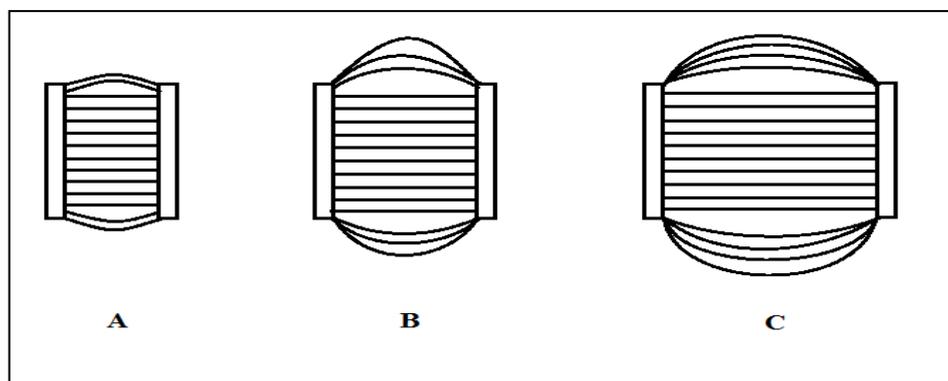


Figure 8 : Distance entre électrodes [16].

III.2.7. Influence de la conductivité

La résistance de la solution est la suivante :

$$R_{Sol} = \rho d/S$$

Tell que:

ρ : Résistivité ($\Omega \cdot \text{Cm}$)

d: Distance entre électrodes (cm)

S: Surface de l'électrode (cm^2)

On appelle conductivité l'inverse de la résistivité.

$$K = d/S = 1/R. d/S \quad (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

Cette conductivité est équivalente à le quotient de la conductivité par le nombre d'équivalents grammes de sel dissous dans un centimètre cube de la solution.

$$A = 1000/C. K$$

Pour un électrolyte donné la conductivité équivalente est la somme de deux termes caractéristiques, l'un de l'anion et l'autre du cation.

$$A = \alpha F (U_c + U_a)$$

Avec

F : constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{eq} \cdot \text{ch}^{-1}$)

α : coefficient de dissociation $\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 1 \text{ (électrolyte fort)} \\ \alpha \neq 1 \text{ (électrolyte faible)} \end{array} \right.$

U_c : mobilité du cation

U_a : mobilité de fanion

Les mobilités sont les vitesses prises par l'ion dans un champ unitaire.

Exemple de mobilités des ions existant dans un bain de soude.

$$U_{Na^+} = 50.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$U_{OH^-} = 197.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

Généralement, la conductivité augmente lorsque la concentration et les mobilités augmentent. De ce fait R_{sol} diminue et pour une intensité donnée la tension U est faible.

On bénéficie donc d'un gain énergétique lorsque les concentrations ioniques sont plus grandes et lorsque les ions présents ont des mobilités élevées.

On constate que la conductivité dépend du rapport d/S ainsi on peut augmenter la conductivité simplement en réduisant la distance entre les électrodes et en augmentant leur surfaces [11].

Partie
Pratique

Chapitre IV. Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons décrire toutes les techniques expérimentales utilisées dans cette étude, en présentant d'abord le dispositif expérimental suivie du mode opératoire et enfin les techniques utilisées pour la caractérisation du dépôt obtenu, sans oublier les préliminaires à l'expérience.

IV.1.Présentation du dispositif expérimental

La récupération de l'étain par voie électrolytique nécessite la réalisation d'une chaîne d'électrolyse regroupant les éléments suivants :

- Un générateur électrique :

Pour le générateur de courant continu (figure 10-1), c'est le courant qui est constant, quelle que soit la tension demandée. Il est la source de courant continu nécessaire à la réalisation de l'électrolyse.

- Les appareils de mesure de la tension et de l'intensité du courant :

a) Voltmètre : Le voltmètre est un appareil qui permet de mesurer la tension (ou différence de potentiel électrique) entre deux points (figure 10-2), grandeur dont l'unité de mesure est le volt (V).

b) Ampèremètre : Un ampèremètre est un appareil de mesure de l'intensité d'un courant électrique dans un circuit (10-3). L'unité de mesure de l'intensité est l'ampère (A). Un ampèremètre se branche en série dans le circuit. Cela veut dire qu'il faut ouvrir le circuit à l'endroit où l'on souhaite mesurer l'intensité et placer l'ampèremètre entre les deux bornes créées par cette ouverture du circuit.

- Une cellule d'électrolyse : La cellule d'électrolyse est composée d'une anode (électrode positive) et d'une cathode (électrode négative) immergées dans un électrolyte (solution qui contient des ions), celle-ci parcouru par un courant continu (Figure 12).

- Contrôle du pH du bain :

On a utilisé le papier pH qui est en fait un papier spécial qui est imbibé d'un indicateur universel. Lorsque l'on trempe un morceau de papier pH dans une solution, il prend instantanément la tonalité correspondant au pH du milieu. Il indique l'acidité par une couleur rouge et la basicité par une couleur bleue.

- Dispositif de chauffage et de contrôle de la température du bain :

Pour le chauffage du bain à la température désirée, on a utilisé une plaque chauffante et un agitateur magnétique (figure 10-4) qui assure l'agitation en même temps que le chauffage. Un bain thermostaté est utilisé pour le maintien de la température en cas de variation indiquée par un thermomètre plongé dans l'électrolyte durant l'expérience.

-Bain électrolytique

Le bain alcalin utilisé pour la récupération d'étain est une solution aqueuse de soude de 10 g/l et de pH = 12.

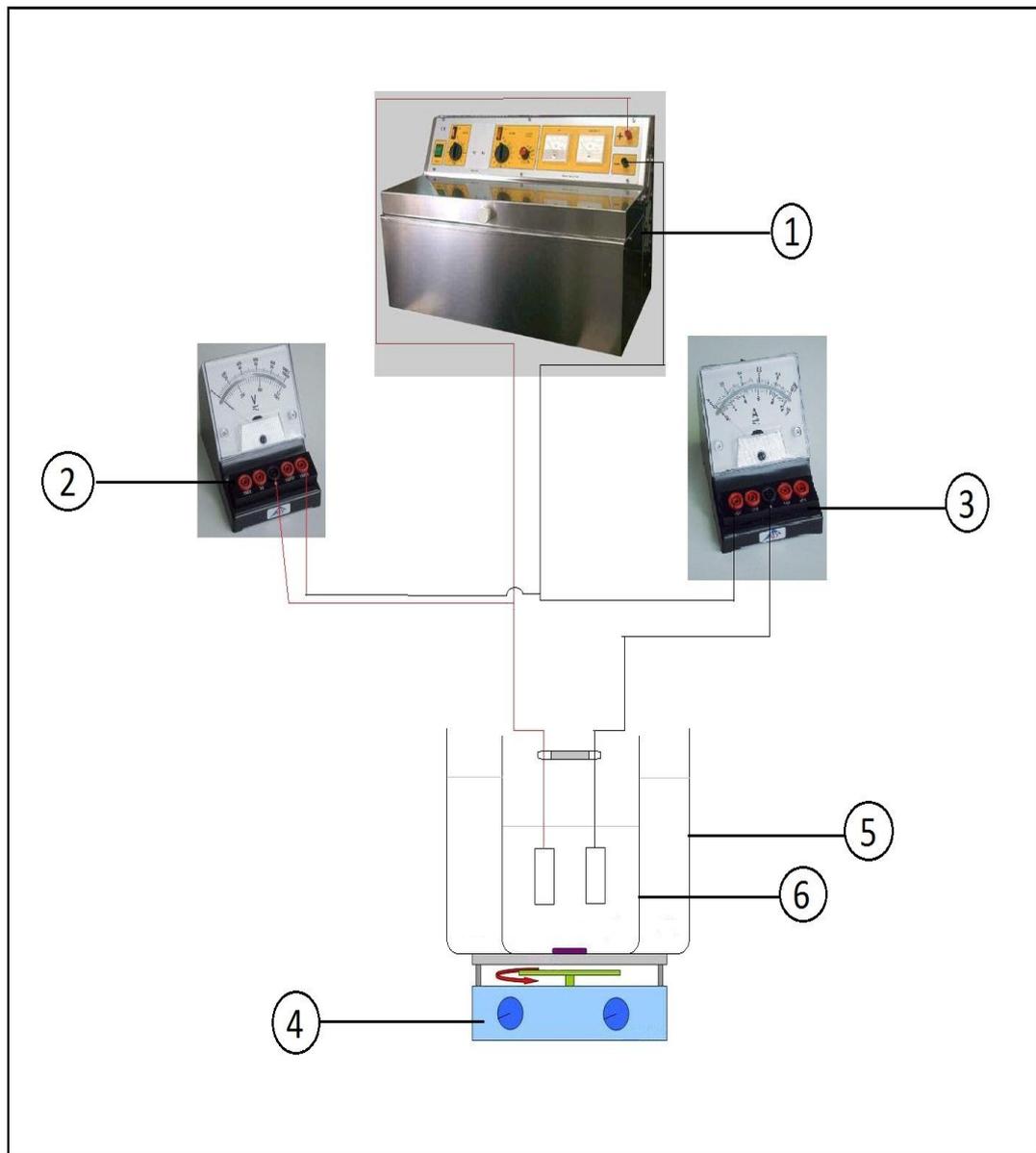


Figure 10. Dispositif expérimental

- 1- Générateur électrique
- 2- Voltmètre
- 3- Ampèremètre
- 4-Plaque chauffante et
- 5- Bac métallique
- 6- Cuve à électrolyse

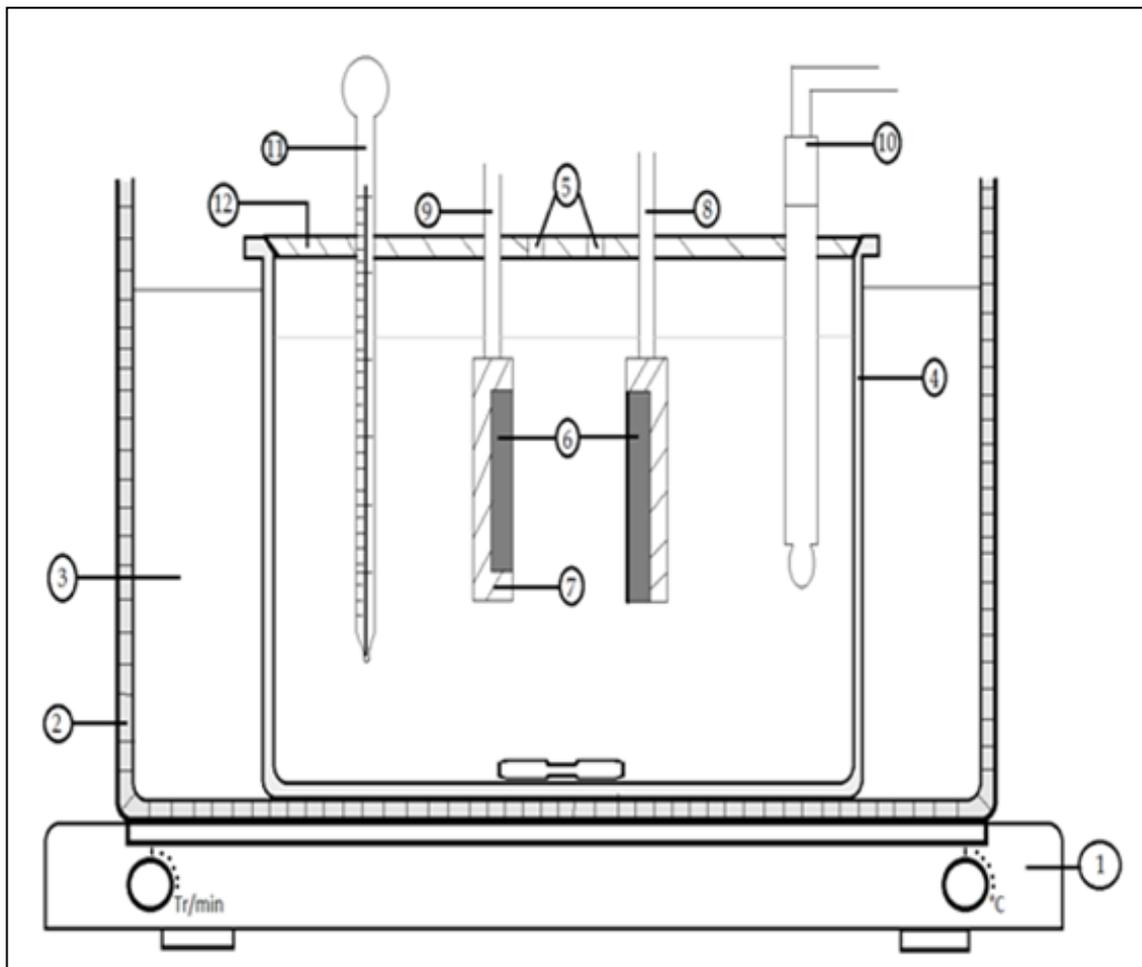


Figure 11. Cellule de récupération électrolytique de l'étain.

- 1- Plaque chauffante agitatrice
- 2- Bac métallique
- 3- Eau du robinet
- 4- Cuve à électrolyse
- 5- Orifices pour le réglage de la distance entre les électrodes
- 6- Electrodes
- 7- Résine d'enrobage
- 8- Fil électrique vers la borne positive
- 9- Fil électrique vers la borne négative
- 10- PH-mètre
- 11- Thermomètre
- 12- Porte électrodes

VI.2.Mode opératoire

VI.2.1.Préparation des électrodes

VI.2.1.1Préparation de l'anode

La préparation des anodes s'est faite en deux étapes :

- **Première étape** : Dans cette étape, nous avons effectué plusieurs essais afin d'éliminer le revêtement organique (vernis de type poly-téréphtalate d'éthylène "PET" plus l'impression) sur le fer blanc prélevé sur des plaques provenant des déchets urbains (bidons d'huile, boites de conserve).

Les différents essais sont résumés dans le tableau 1.

Tableau 1. Différents méthodes d'essais d'élimination du revêtement organique sur le fer blanc.

Type d'essai	Résultat obtenu
1- Essai mécanique (polissage)	Elimination du revêtement organique mais accompagné d'une petite couche d'étain.
2- Essai par chauffage : -direct - A 100 °C dans l'eau	-Elimination du revêtement et disparition de l'étain -Revêtement organique non éliminé
3- essai chimique : - Dégraissage au trichloréthylène - Décapage au NaOH(2 mn) - Immersion dans HNO ₃ (2 mn)	Dégradation de la plaque du fer-blanc sans pour autant une élimination organique complètement de l'impression.
4- essai par frottement avec coton imbibé de dissolvant pour vernis à ongle	élimination du revêtement organique
5-essai d'immersion dans le dissolvant pendant 10 h	revêtement non éliminé

En résumé, le seul essai qui a donné des résultats satisfaisant est l'essai 4.

Pour notre étude nous avons utilisé des déchets de fer blanc provenant de la société SOUTHELEC, le taux d'étain va être estimé dans le paragraphe suivant :

Le tableau suivant représente les différentes valeurs des épaisseurs de la couche d'étain calculé par Image-j (annexe 6) dans des différentes positions :

d (µm)	0.474	0.522	0.442	0.491	0.451	0.521	0.437
--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

La moyenne est :

$$d_{\text{moy}} = 0.477 \text{ µm}$$

Alors la masse d'étain peut être estimée comme suit :

$$m_{\text{estimée}} = d_{\text{moy}} \cdot S \cdot \rho_{\text{Sn}}$$

tel que :

d_{moy} : L'épaisseur moyenne

S : La surface (1m)

ρ_{Sn} : La masse volumique d'étain (6.5g/cm³)

Le taux d'étain moyen estimé est de : 3.101 g/m².

- **Deuxième étape :** Cette étape consiste à préparer les plaques de fer-blanc pour être utilisées comme anodes. Les plaques en fer blanc sont découpées puis dégraissées et rincées, enrobées en laissant une surface de 40 cm² (une seule face) permettant de récupérer théoriquement 0.0124g.

VI.2.1.2. Préparation de la cathode

La préparation des cathodes en acier doux est analogue à celle des plaques en fer-blanc, à la différence de la surface active qui a été choisie la plus petite possible (1 cm²) pour avoir les plus grandes densités de courant de dépôt. Toutes les cathodes sont passées au polissage grossier (figure 12) (200, 400, 600, 1000, 1200) afin d'éliminer toute trace d'oxyde antérieurement formée, puis un polissage de finition (figure 13) pour avoir un état de surface qui permet d'avoir des photos nettes.

Quelques pesées ont été effectuées pour quelques cathodes avant et après l'opération de récupération en vue de déterminer la masse récupérer d'étain.



Figure 12. La polisseuse utilisée de type FOCIPOLE.



Figure 13. La polisseuse de finition de type MECAPOL P200.

Les électrodes sont disposées en fonction de la surface choisie des anodes. Pour les grandes surfaces, les électrodes sont disposées suivant la figure (11-a), et pour les petites surfaces suivant la figure (11-b).

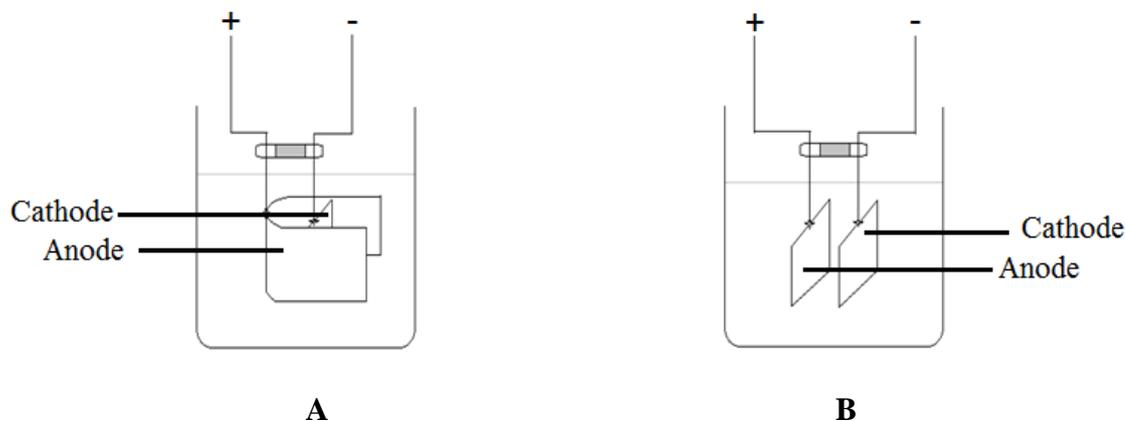


Figure 14. Disposition des électrodes dans la cellule.

IV.2.2. Essais préliminaires.

Avant d'aborder les essais concernant la récupération d'étain, il nous a été nécessaire d'effectuer quelques essais préliminaires tels que celui de la détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte, ainsi que du potentiel de dissolution et de la courbe de polarisation du fer blanc afin de les comparer à ceux du fer-désétamé, pour s'assurer de la qualité du désétamage.

IV.2.2.1. Détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte

La tension de décomposition de l'électrolyte est la tension minimale qu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse à partir de laquelle la décomposition de l'électrolyte devient notable et l'électrolyse proprement dite débute.

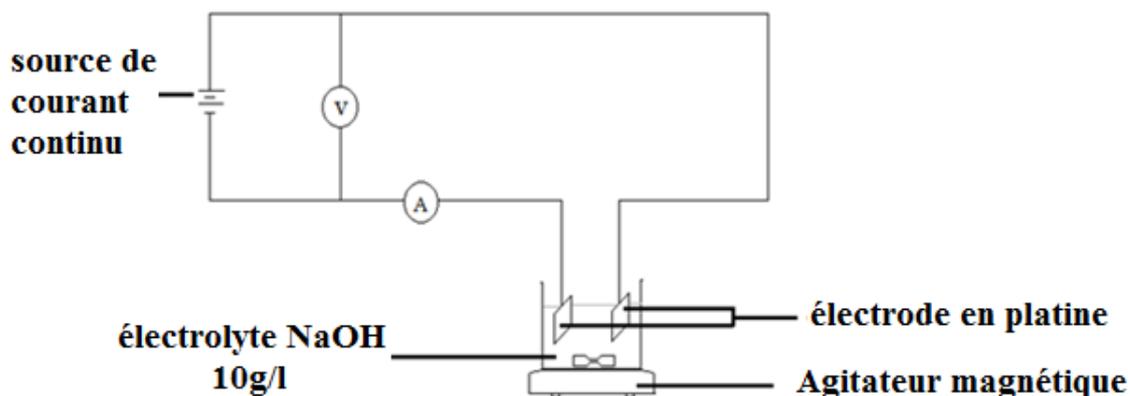


Figure 15. Dispositif de mesure de la tension.

IV.2.2.2. Détermination du potentiel de dissolution du fer blanc

Le potentiel de dissolution du fer blanc dans une solution de NaOH de 10g/l, à la température de 25°C est déterminé à l'aide du montage de la figure 16.

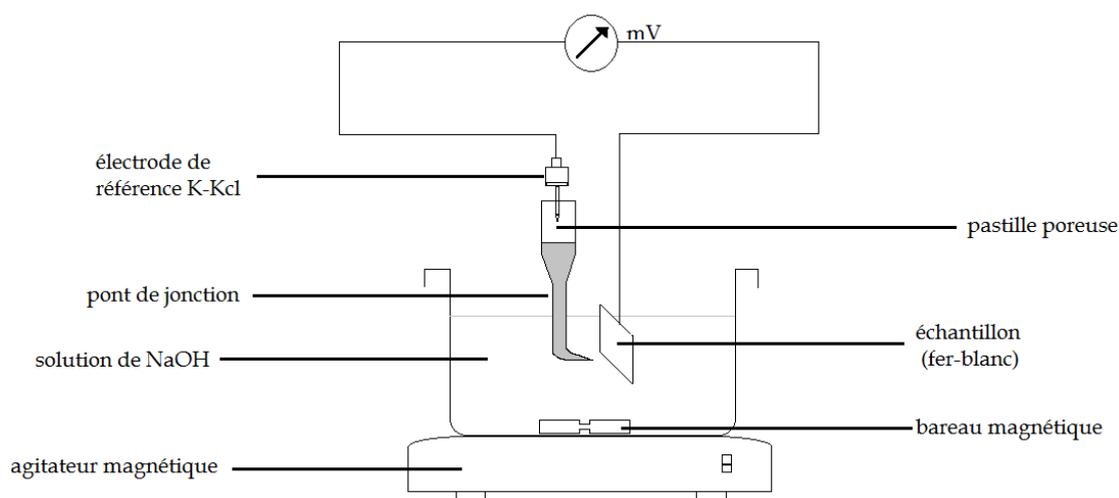


Figure 16. Dispositif de mesure du potentiel de dissolution.

IV.2.2.3. Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc

La figure 17 présente le dispositif expérimental nécessaire pour permettre de tracer la courbe de polarisation Intensité-potentiel du fer blanc en milieu alcalin.

La courbe $I=f(E)$ est enregistrée en utilisant la méthode potentiocinétique avec un potentiostat (figure 18), qui consiste à effectuer un balayage de tension dans l'intervalle de -1.33 à 0.2 V avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s entre la plaque en fer-blanc (surface active de 1 cm²) et l'électrode de référence K-KCl, le courant est mesuré entre le fer-blanc et l'électrode de platine à l'aide d'un milliampèremètre.

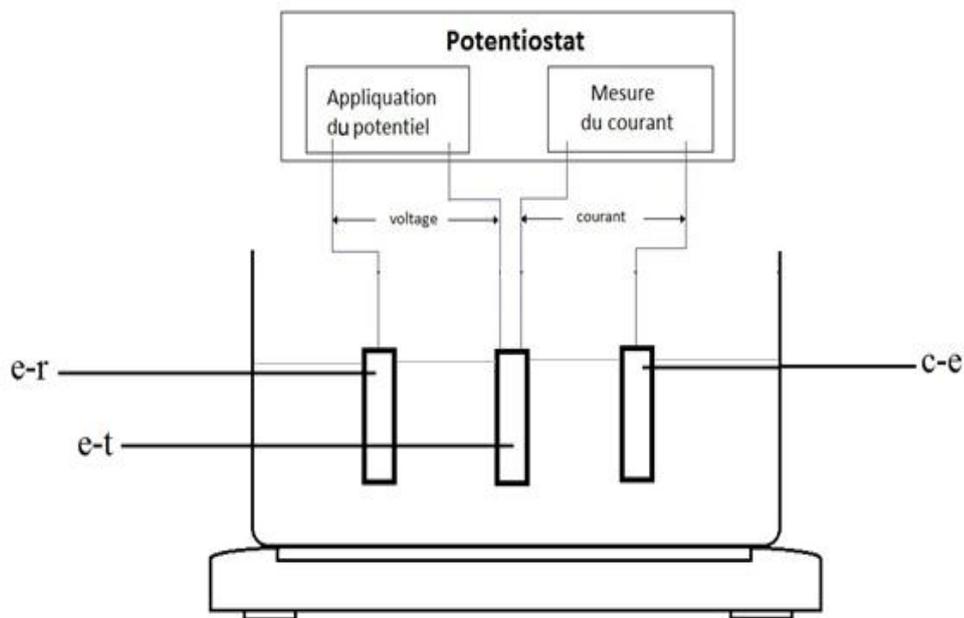


Figure 17. Dispositif expérimentale détermination de la courbe intensité-potentiel.

e_r : électrode de référence K-KCl

e_t : électrode de travail (fer-blanc)

C_e : électrode de platine

Une fois l'expérience effectuée on trace la courbe $\text{Log}i = f(E)$

Avec I : densité de courant (A/m²).

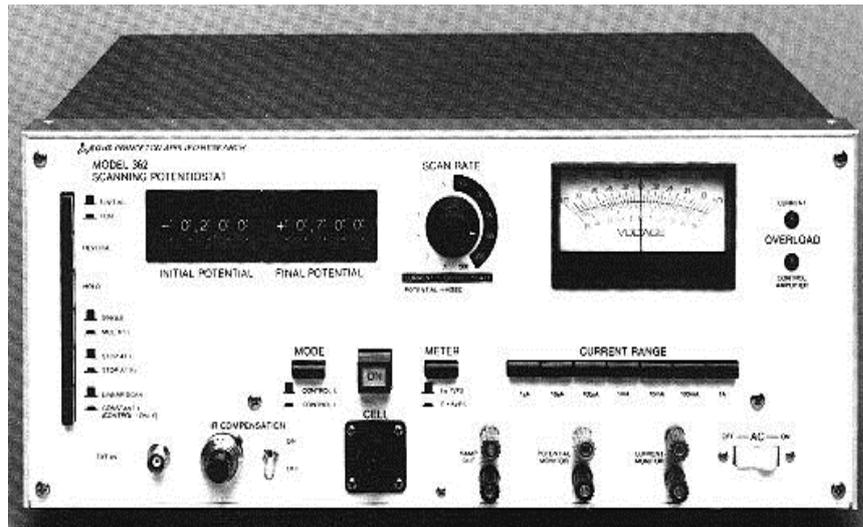


Figure 18. Potentiostat (model 362)

IV.2.3. Essai complémentaires

Ces essais servent à faciliter l'interprétation des résultats obtenus et à compléter les essais effectués auparavant (IV.2.2).

IV.2.3.1. Détermination du potentiel de dissolution du fer-désétamé

Le dispositif de mesure des potentiels de dissolution du fer-désétamé est analogue à celui de la figure 16.

Le fer désétamé est issu des conditions opératoires suivantes :

$$I = 600 \text{ A/m}^2$$

$$T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$d = 3 \text{ cm}$$

$$t = 40 \text{ mm}$$

Solution de NaOH 10g/l

IV.2.3.2. Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer désétamé

Le dispositif et la méthode utilisés pour la détermination de la courbe de polarisation ($\log i-E$), figure 23 du fer désétamé sont analogues à ceux dans le (IV.2.2.3).

IV.2.3.3. Détermination de la conductivité de solution

La figure présente le dispositif permettant de mesurer la conductivité de la solution de NaOH 10g/l pour différentes températures de 25 à 60 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre V.

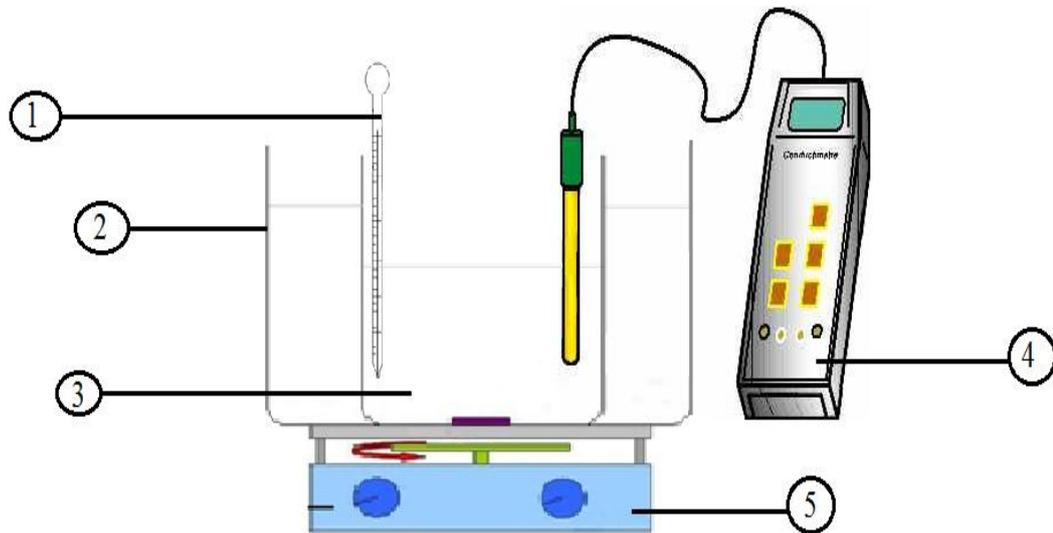


Figure 19. Dispositif de mesure de la conductivité de la solution de NaOH à 10g/l.

- 1- Thermomètre
- 2- Bac métallique
- 3- Solution NaOH 10g/l
- 4- Conductimètre
- 5- Plaque chauffante agitatrice

IV.2.4.Séries d'essai

a) Première série

Le tableau 2 représente la première série d'essais effectués.

Tableau 2. Première série d'essais effectués (10g/l de NaOH ; $t = 40$ mn ; cathode : acier).

T(C°)	25	45	60					
d(cm)	3	3	2	3				4
i(A/m ²)	600	600	600	100	200	400	600	600

Avec :

d : distance entre électrodes (cm).

i : Densité de courant (A/m²)

b) Deuxième série

Le tableau 3 représente la deuxième série d'essais, qui consiste à étudier l'influence de nature de la cathode.

Tableau 3. Deuxième série d'essais effectués. (10g/l de NaOH ; $t = 40$ mn)

Nature de la cathode	i(A/m ²)	T(C°)	d(cm)
Zn	600	60	3
Pb			

IV.2.5.Caractérisation

IV.2.5.1.Observation micrographique

Pour caractériser la nature du dépôt obtenu nous avons effectué des observations au microscope optique.

Avant d'effectuer l'observation, l'échantillon (cathode) est découpé transversalement et enrobé, pour permettre de distinguer le substrat et le dépôt.

L'examen métallographique se fait après un polissage et une attaque pendant 10s au nital.

Nous avons également effectué une observation des surfaces des dépôts bruts sans polissage ni attaque, avec un grossissement 200 fois. Les observations ont lieu au laboratoire de métallurgie de l'école.

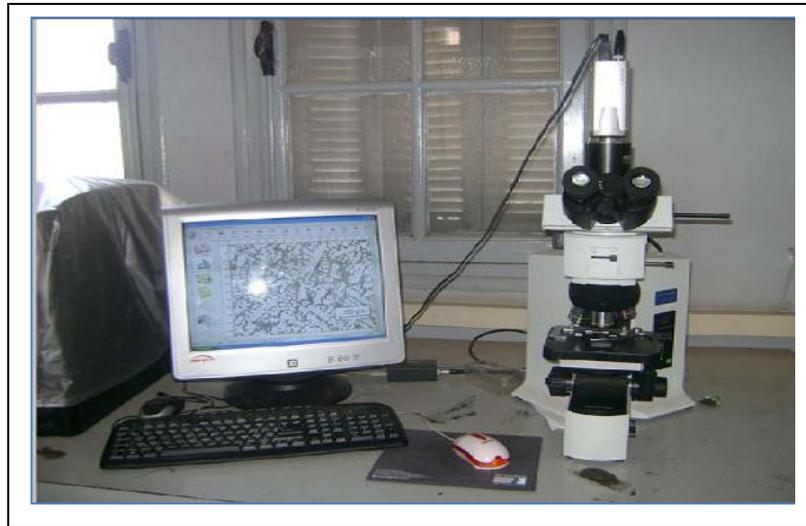


Figure20.Microscope optique OLYMPUS.

IV.2.5.2Mesure de dureté

Pour caractériser le dépôt obtenu nous avons effectué des mesures de dureté sur le dépôt et sur le substrat.

Nous avons utilisé un Micro-duromètre de marque «Shimadzu-HMV-M3 » du laboratoire des solutions solides, de la faculté de Physique au sein de l'USTHB.

Pour une bonne reproductibilité des résultats les paramètres des essais sont :

- Pénétrateur en pyramide
- Charge appliquée 50g.
- Le temps de pénétration 5s.



Figure 21. Micro-duromètre SHIMATZU HMV-M3.

IV.2.5.3. Opération de récupération de l'étain

Une fois le circuit fermé (figure 10), on constate un dégagement de gaz intense au niveau des électrodes (cathode et anode), qui s'estompe au fur et à mesure que le dépôt se forme (le dégagement de l'oxygène à l'anode est moins intense que le dégagement d'hydrogène à la cathode) ce qui va affecter le rendement cathodique, c'est-à-dire que la quantité d'étain qui passe en solution est supérieure à celle qui se dépose.

On constate qu'après chaque opération d'électrolyse une coloration jaune de la solution avec formation d'un précipité jaune-orange.

Il faut remarquer aussi, que la durée choisie pour effectuer l'électrolyse dépasse largement le temps théorique nécessaire, qui est de 1 min déterminé à partir de la loi de Faraday (Annexe 2) aux conditions ($i = 100 \text{ A/m}^2$, $Q_{th} = 0.0124 \text{ g/m}^2$ d'étain)

Enfin, la récupération de l'étain des cathodes s'est faite mécaniquement en le grattant avec une lame. Les quantités d'étain obtenues sont très faibles.

L'opération de récupération est effectuée avec aisance sur la cathode en acier, car un grattement léger a suffi à réduire le dépôt en poudre, contrairement aux cathodes en Zn et Pb.

Le problème majeur a été la qualité du dépôt obtenu, que nous voulions sous forme de poudre ou de film d'une faible adhérence.

Chapitre V. Résultats et interprétations

Dans ce chapitre, nous allons présenter et interpréter les résultats obtenus lors de notre étude. Cette étude a pour but de déterminer les paramètres optimums de la récupération d'étain à partir de fer-blanc par voie électrolytique.

V.1. Les résultats des essais préliminaires

V.1.1. Détermination de la tension de décomposition de l'électrolyte

La tension de décomposition de l'électrolyte est la tension minimale qu'on applique aux bornes d'une cellule d'électrolyse à partir de laquelle la décomposition de l'électrolyte devient notable et l'électrolyse proprement dite débute.

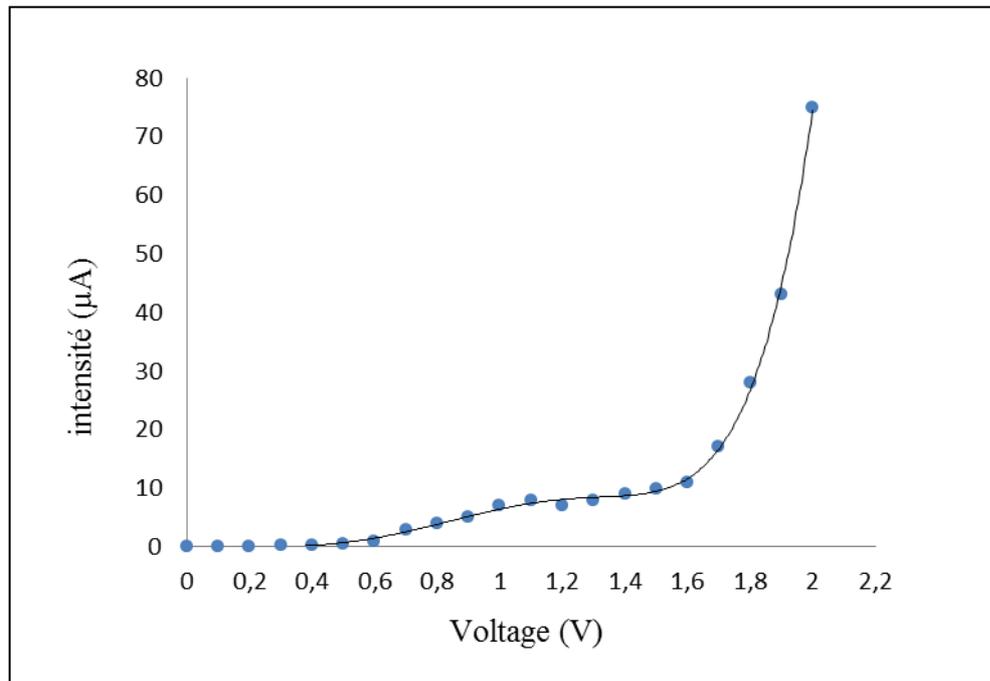


Figure 22. Courbe intensité-potential (10g/l de NaOH ; T : 25°C).

Ainsi pour la récupération électrolytique de l'étain, la solution utilisée a une tension de décomposition (figure 15) de 1.482 V/K-KCl = 2.058 V/ENH mesurée entre deux électrodes de platine par rapport à une électrode de référence K-KCl. Conclusion : Les tensions appliquées entre électrodes pour effectuer l'électrolyse doivent dépasser 2.058V.

V.1.2.Détermination du potentiel de dissolution du fer blanc

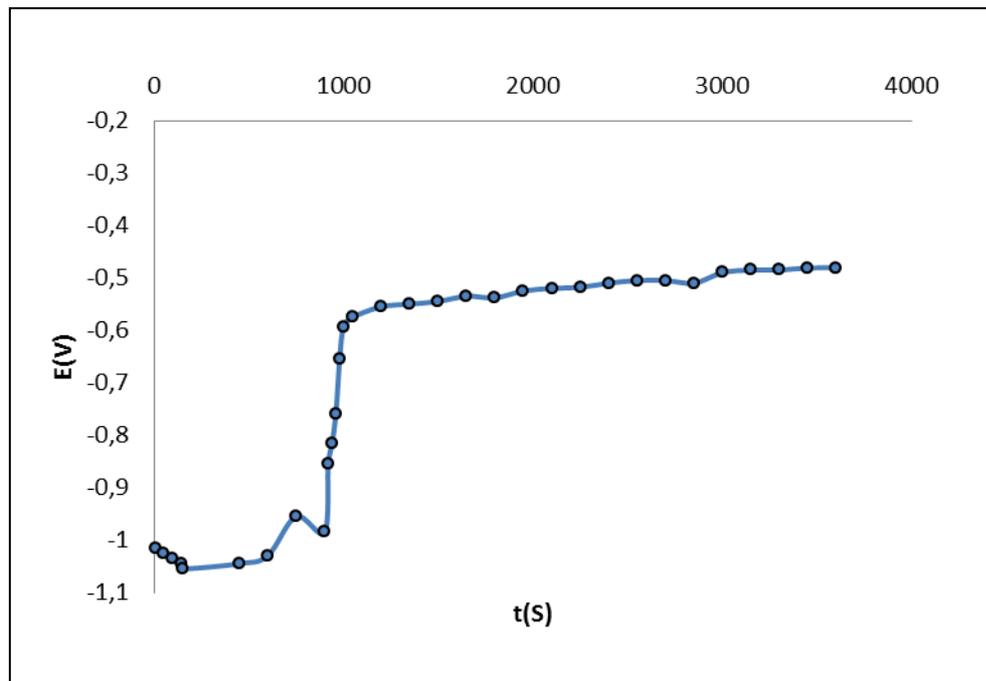


Figure 23. Courbe potentiel-temps du fer blanc (10g/l de NaOH ; T : 25°C)

La mesure du potentiel de dissolution permet de constater qu'une valeur stationnaire n'est pas rapidement atteinte (figure 23). En effet, au moment où le métal (fer-blanc) est plongé dans la solution, celle-ci ne contient pas d'ions du métal si bien qu'un potentiel stationnaire est long à atteindre.

Ainsi la mesure a donné un potentiel de dissolution du fer-blanc dans la solution basique NaOH :

$$E_{d(\text{fer-blanc})} = -0.488 \text{ V/K-KCl} = -0.245 \text{ V/ENH}$$

Avec

$$E_{\text{k-kCl/ENH}} = 0.243 \text{ V}$$

Discussion : La figure 23 montre l'évolution du potentiel de dissolution du fer-blanc en fonction du temps. En effet le potentiel devient de plus en plus noble c'est-à-dire qu'il y a passivation du métal par formation à sa surface d'un produit insoluble à cause de l'existence de la couche d'étain.

V.1.3. Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer-blanc

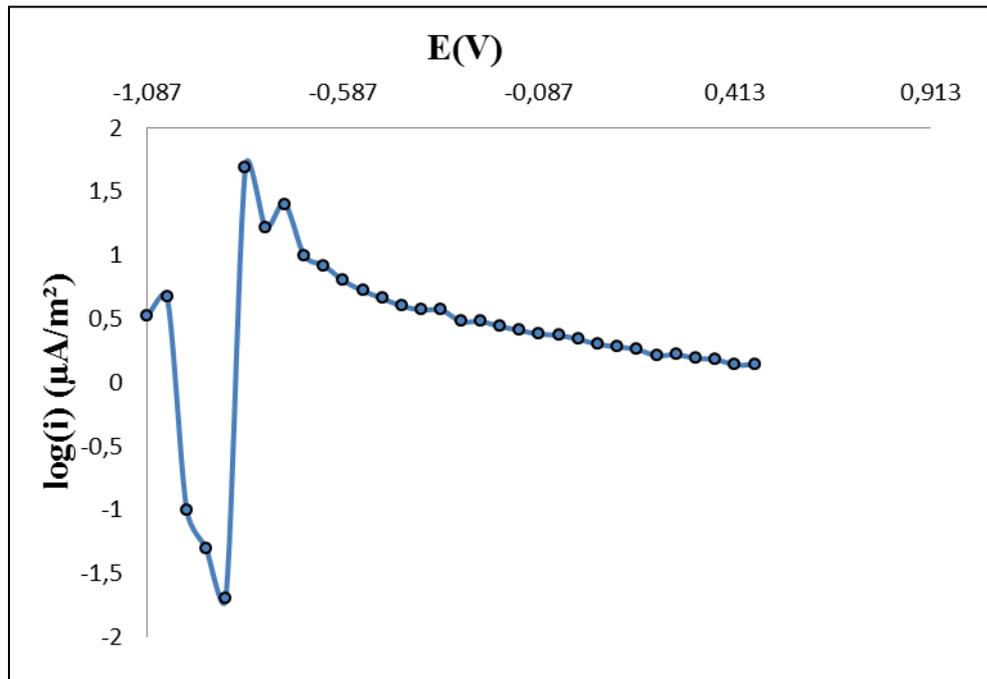


Figure 24. Courbe de polarisation (Log i - E) du fer-blanc

(10g/l de NaOH ; T : 25°C)

La courbe $I=f(E)$ est enregistrée en utilisant la méthode potentiocinétique avec un potentiostat (figure 21), qui consiste à effectuer un balayage de tension dans l'intervalle de -1.33 à 0.2 V avec une vitesse de balayage de 0.5 mV/s entre la plaque en fer-blanc (surface active de 1 cm²) et l'électrode de référence K-KCl, le courant est mesuré entre le fer-blanc et l'électrode de platine à l'aide d'un milliampèremètre.

V.2.Résultats des Essais complémentaires

V.2.1.Détermination du potentiel de dissolution du fer-désétamé

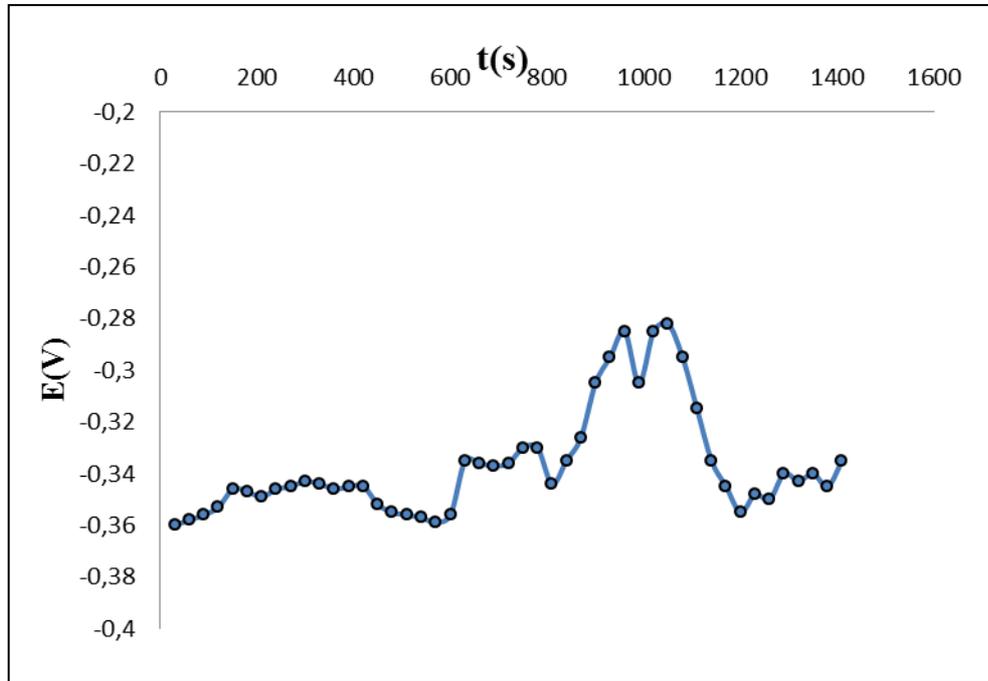


Figure 25. Courbe potentiel- temps du fer-désétamé.

(10g/l de NaOH ; T : 25°C)

Discussion : La figure 25 montre l'évolution du potentiel de dissolution en fonction du temps du fer désétamé, cette courbe est différente de la figure 23 du fer blanc. En effet le potentiel devient noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives suivies d'une augmentation du potentiel une deuxième fois, suivie enfin d'un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice créée à cause de l'existence du composé intermétallique Fe-Sn₂ (figure2), celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long, puis elle est détruite. Le métal est alors mis à nu, et il y a attaque continue du métal c'est le cas du fer.

V.2.2. Détermination de la courbe intensité-potentiel du fer désétamé

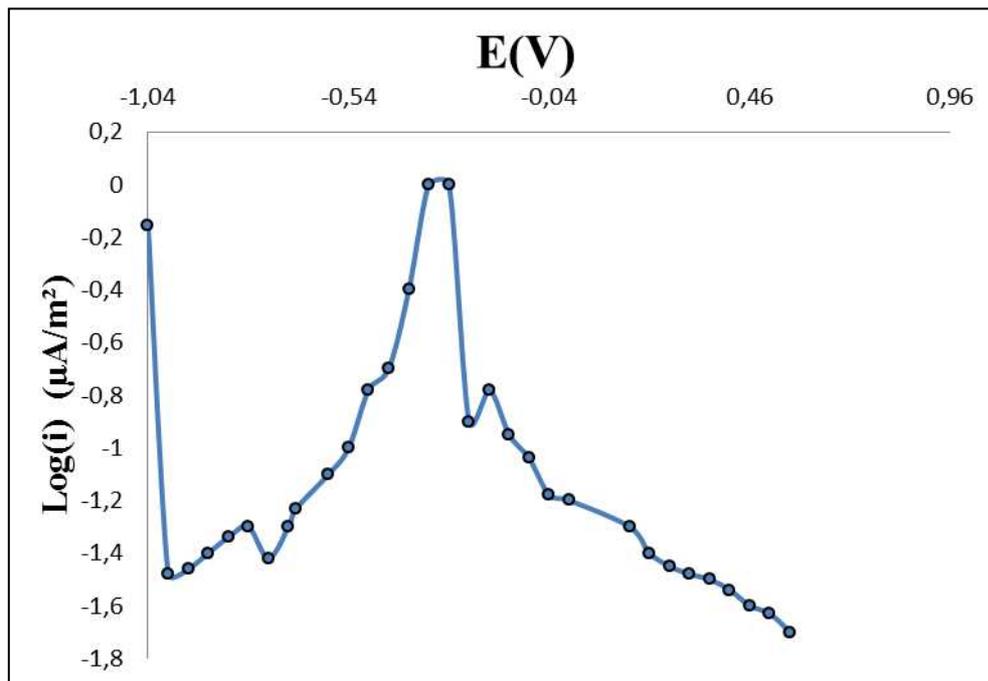


Figure 26. Courbe de polarisation ($\log i$ - E) du fer-désétamé (10g/l de NaOH ; $T=25^{\circ}\text{C}$)

Conclusion : En comparant les courbes intensité-potentiel et les courbes potentiel-temps permettant de déterminer les potentiels de dissolution, du fer désétamé, on conclut que le désétamage a bien eu lieu.

V.3. Présentation du dépôt obtenu

Le dépôt obtenu lors de la récupération électrolytique de l'étain est un dépôt mat, régulier sur la face de la cathode avec des protubérances sur les bords de la cathode présentées sous forme de zones plus sombres que sur les faces.

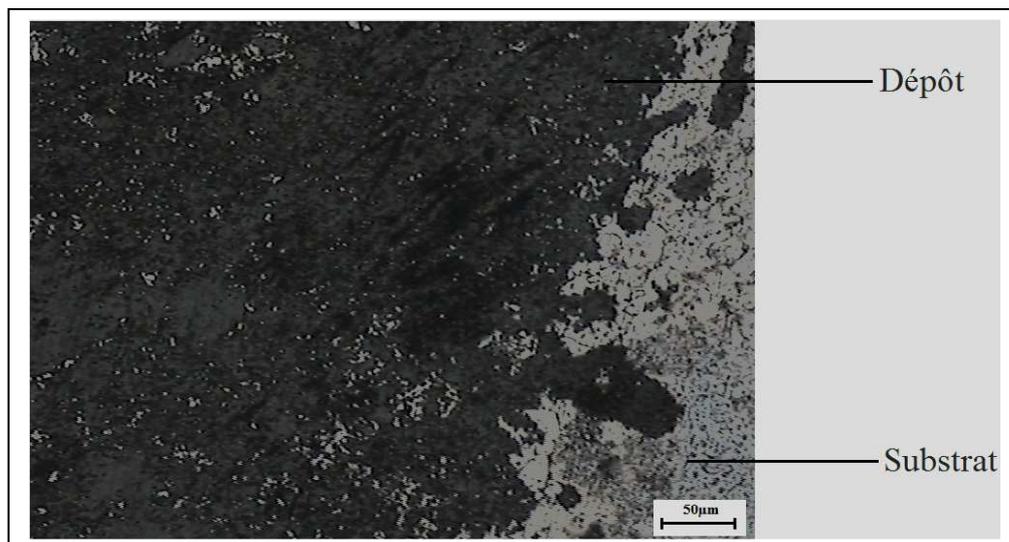


Figure 27. Dépôt électrolytique d'étain sur l'acier (vue de dessus).

Une observation transversale par le microscope optique, en inversant les couleurs, du dépôt montre un film blanc régulier très mince d'une épaisseur moyenne de 0.477 μ m.

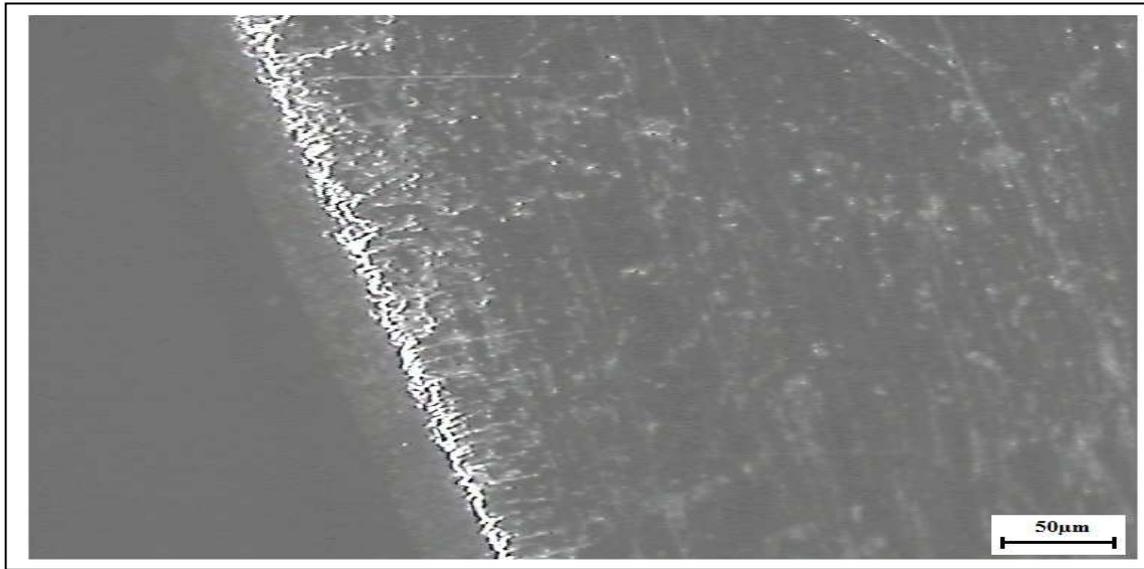


Figure 28. Observation transversale du dépôt (Attaque au nital).

V.4. Résultats de mesure de la dureté

Les duretés moyennes faites directement sur le dépôt et sur le métal de base (acier) sont :

$$H_{V_{Sn}} = 29.25$$

$$H_{V_{Fe}} = 229.5$$

Ces résultats montrent que le dépôt obtenu est moins dur que le substrat qui est acier doux.

V.5. Résultats de l'analyse chimique

V.5.1. Analyse du dépôt

Pour une caractérisation complète des produits obtenus, l'analyse du dépôt et la détermination de la nature du précipité obtenus sont imposées.

Nous avons utilisé les résultats de L'Entreprise Nationale des Emballages Métalliques; qui ont utilisé la méthode d'analyse des rayons X par dispersion d'énergie EDAX de l'étain récupéré par la méthode d'électrolyse, effectuée au laboratoire du CDM.

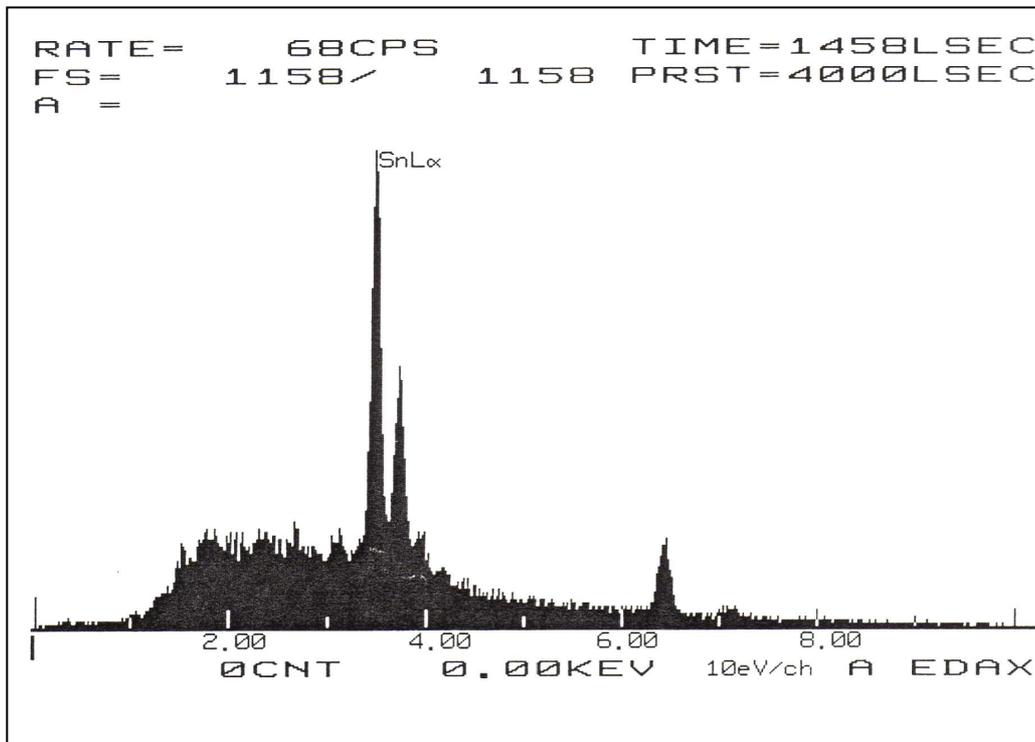


Figure 29. Résultats d'analyse par l'EDAX du dépôt.

L'analyse du dépôt au spectromètre (EDAX) a montré l'existence exclusive d'étain dans le dépôt, ce qui confirme le résultat de la mesure de dureté, étant donné que l'étain est un métal doux et ductile.

V.5.2. Nature du précipité

Pour la nature du précipité, on se référera aux références bibliographiques. Le précipité obtenu devrait être un hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) avec probablement de l'hydroxyde stannique ($\text{Sn}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) vu la couleur du précipité obtenu.

Le précipité ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) est formé dans les bases fortes par réaction de NaOH avec l'ion Fe^{3+} selon la réaction suivante :



A noter que le fer formant le précipité provient de la couche d'alliage étain-fer du fer-blanc.

V.6. Présentation des résultats de la pesée

Les résultats obtenus de la pesée des cathodes sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4. Résultats de la pesée (10g/l de NaOH ; $d=3\text{cm}$; $T : 60^\circ\text{C}$).

I(A/m ²)	m _i (g)	m _f (g)	m(g)
100	4.349	4.350	0.001
200	4.316	4.318	0.002
400	4.658	4.661	0.003
600	4.650	4.651	0.001

Avec : m_i(g) : masse initiale de la cathode.

m_f(g) : masse finale de la cathode.

m(g) : différence entre m_i et m_f.

Les résultats montrent qu'à une densité de courant de 600 A/m², la masse obtenue est relativement faible ce qui correspond à un rendement de récupération de l'ordre de 8,06%, dû probablement à une perte d'une quantité d'étain en poudre dans la solution électrolytique.

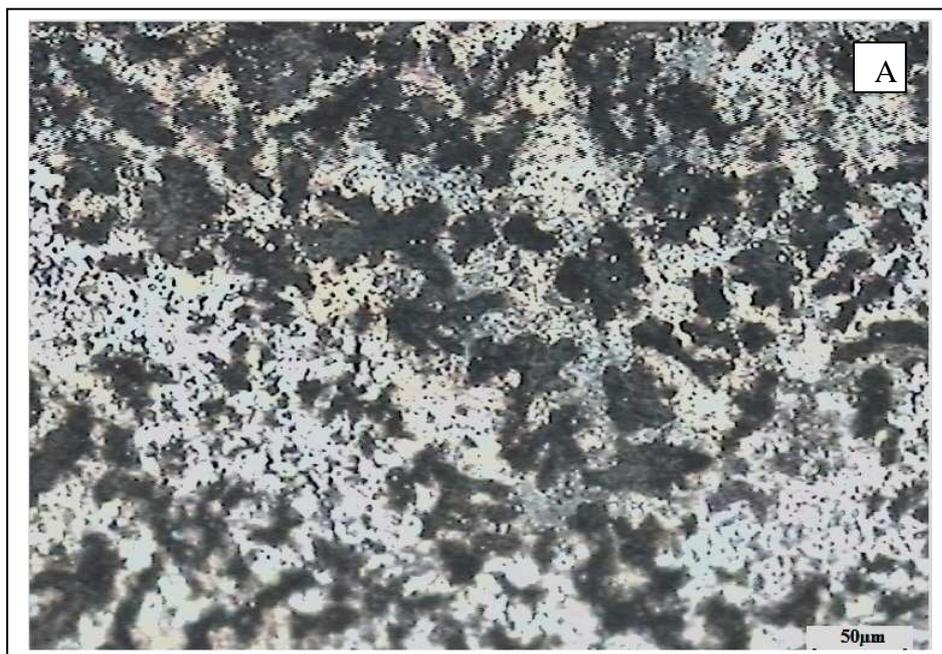
V.7. Présentation des résultats morphologiques :

Les résultats présents concernent l'influence de la densité de courant et de la température sur la morphologie du dépôt.

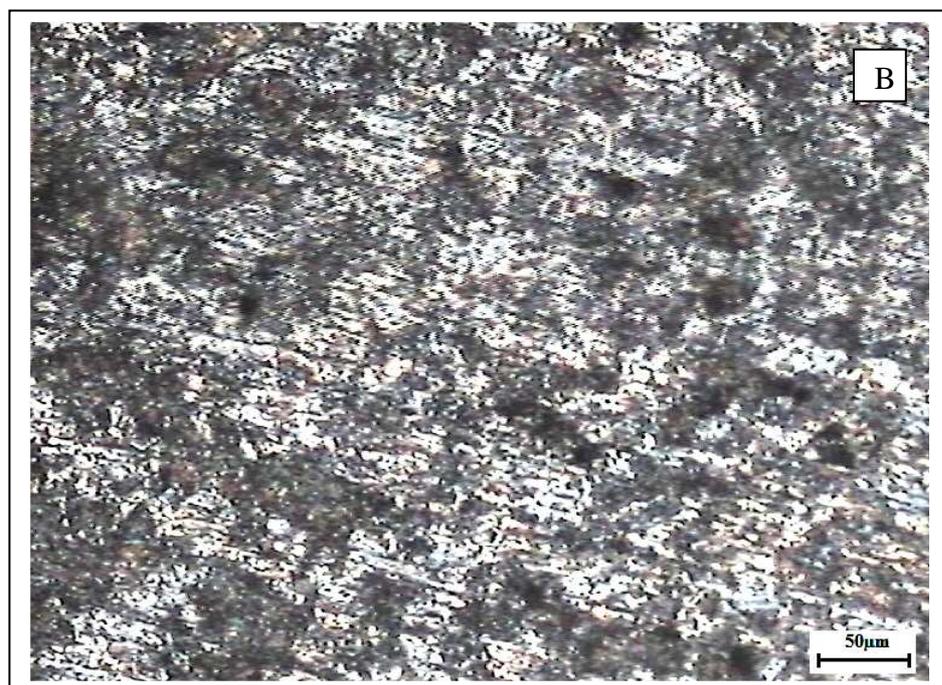
V.7.1. Observation au microscope optique.

A. Influence de la densité de courant

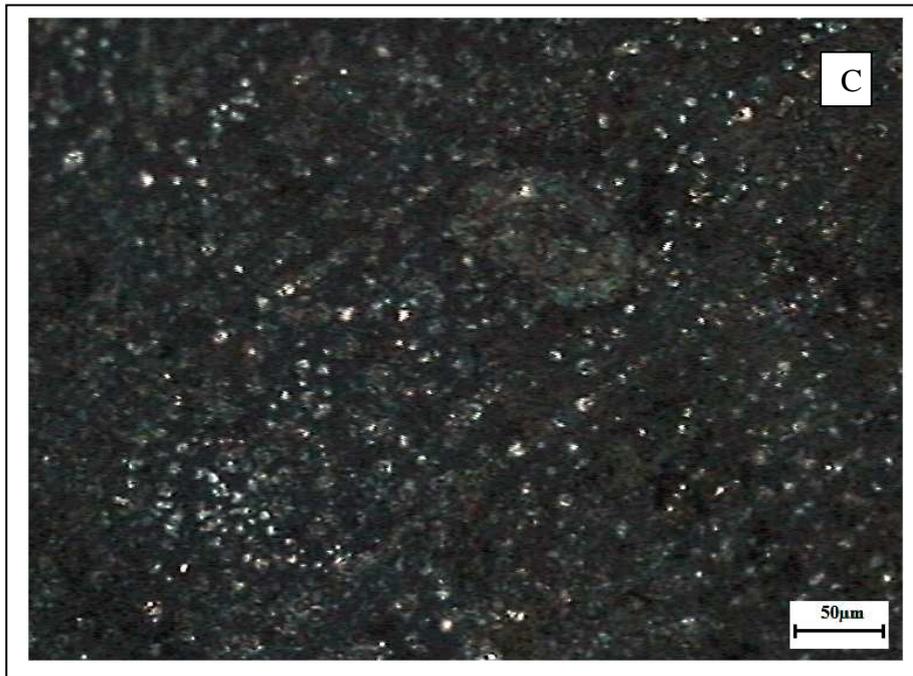
Les morphologies obtenues par observation à la microscopie optique avec un grossissement de 200 fois montrent l'influence de la densité de courant sur le dépôt, en variant la densité de courant tout en gardant les autres paramètres (température, distance entre électrodes) constants.



$i = 100 \text{ A/m}^2$

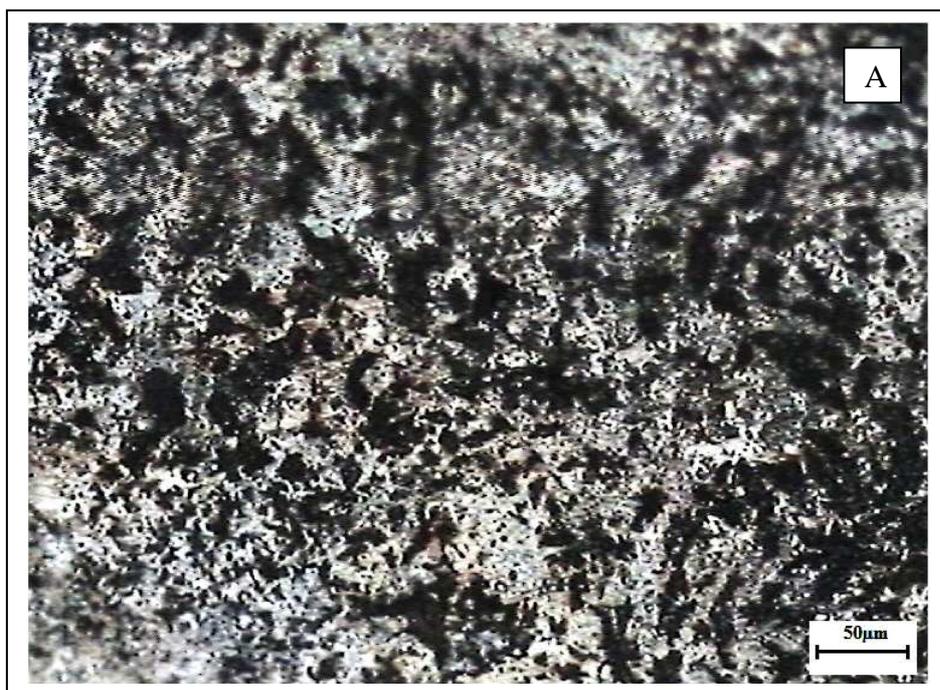


$i = 400 \text{ A/m}^2$;

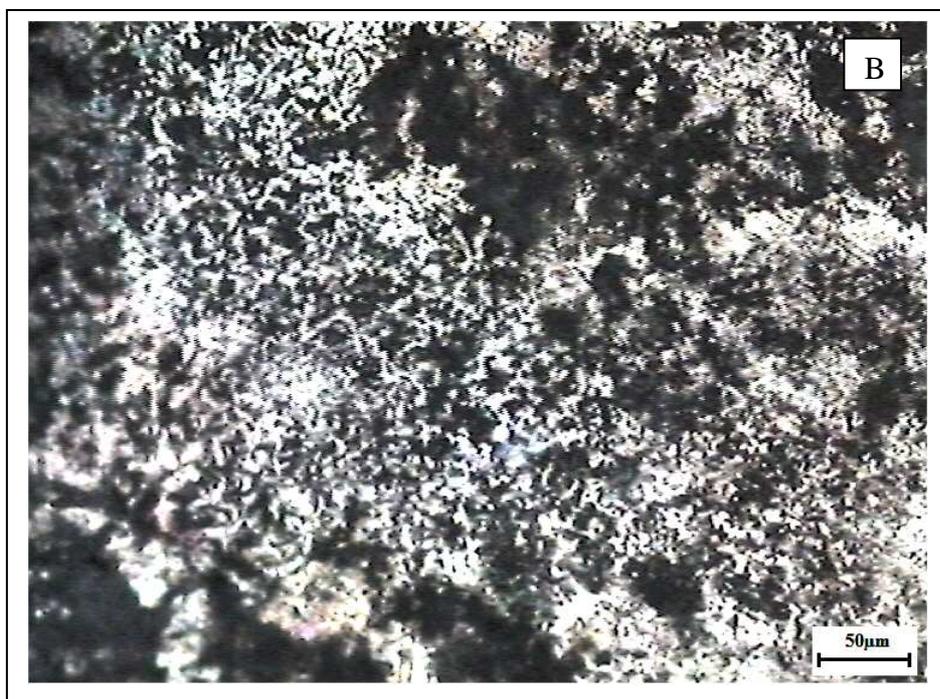


$$i = 600 \text{ A/m}^2$$

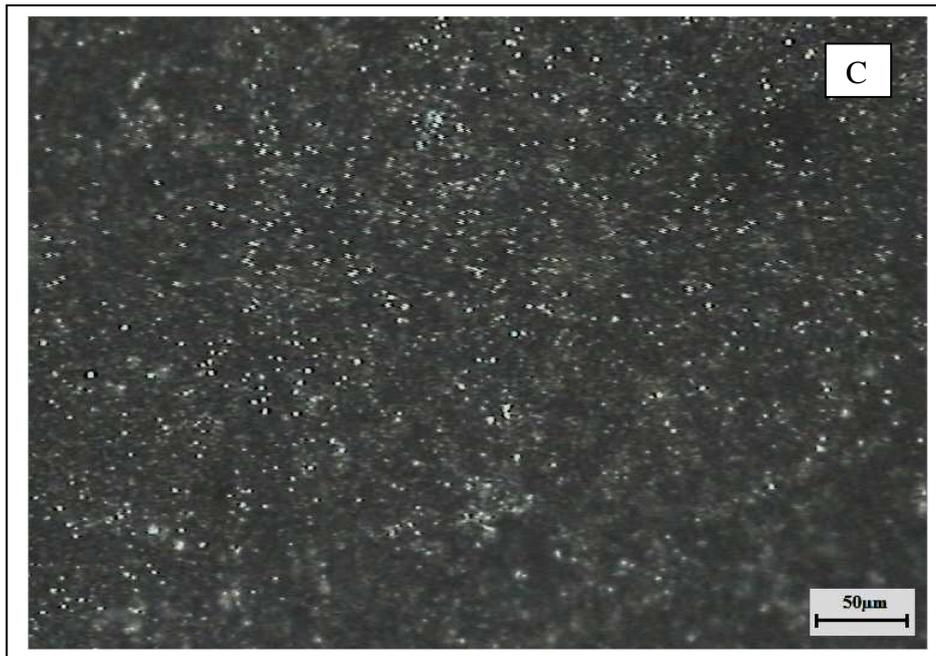
*Figure30 (A,B,C).Forme du dépôt sur la face de l'électrode
(T : 60°C ; NaOH : 10g/l ; d: 3 cm ; t: 40mn ; cathode : acier)*



100 A/m²



400 A/m²



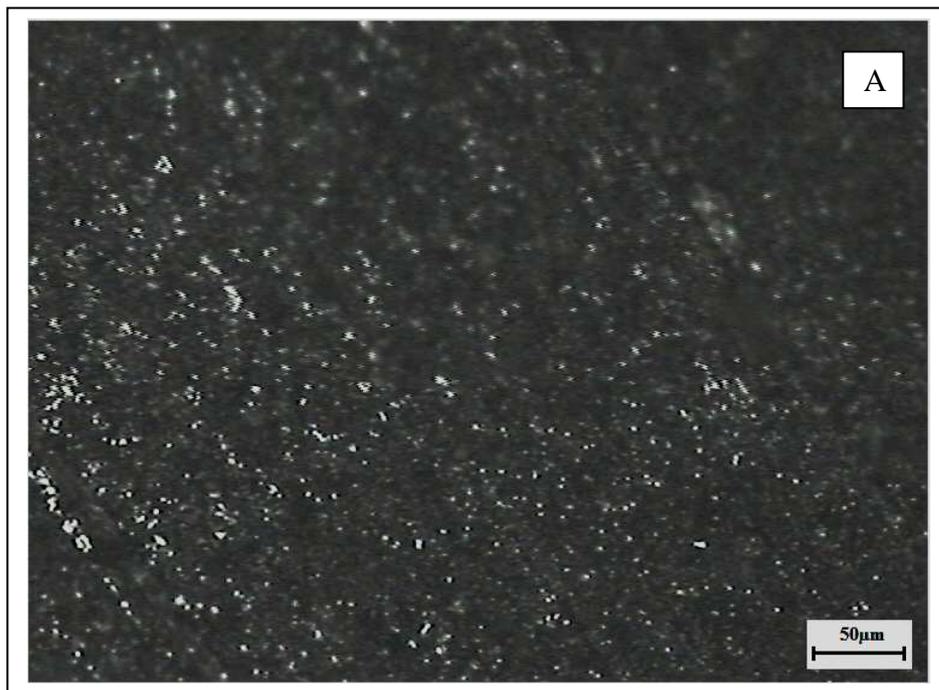
600 A/m²

*Figure 31(A,B,C). Forme du dépôt au bord de l'électrode
(T : 60°C ; NaOH : 10g/l ; d: 3 cm ; t: 40mn ; cathode : acier)*

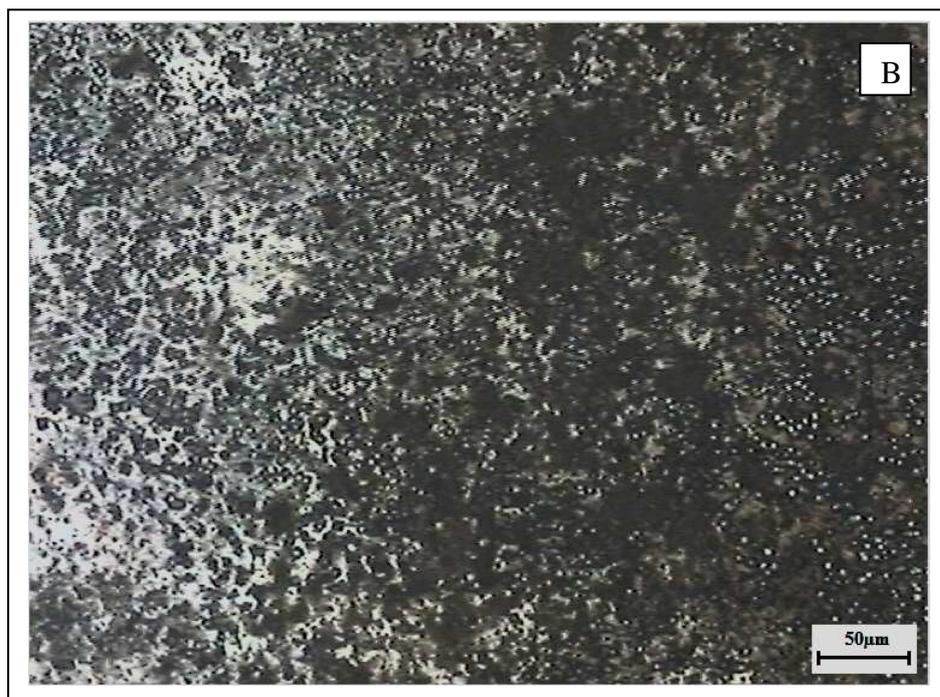
Conclusion : En augmentant la densité de courant le dépôt passe d'une forme rocailleuse à une forme pulvérulente sur la face de la cathode (figure 30), et d'une forme spongieuse à une forme pulvérulente au bord de la cathode (figures 31).

B. Influence de la température :

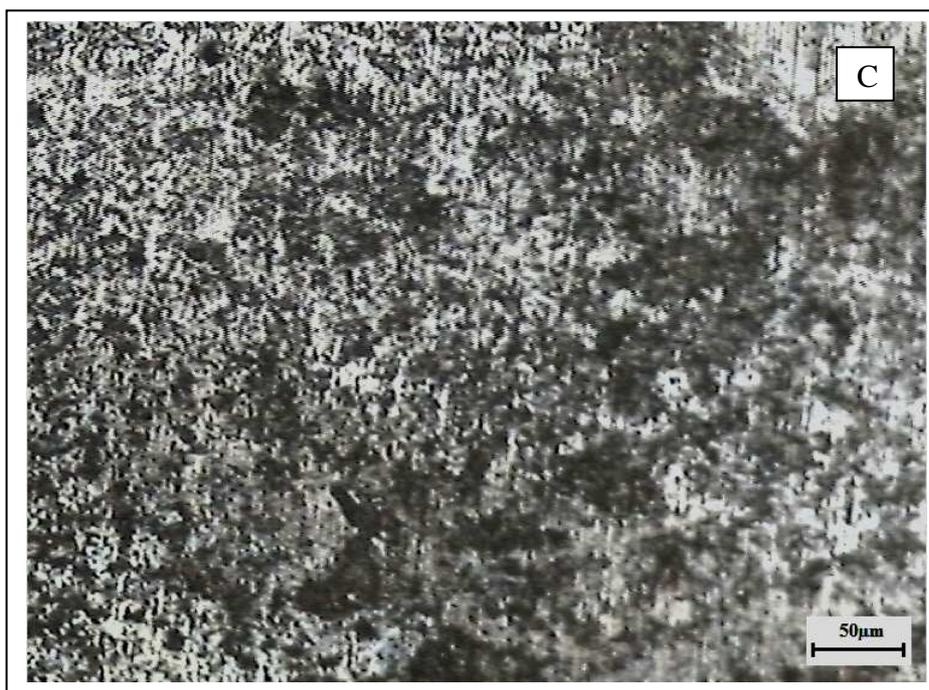
Les morphologies obtenues par observation à la microscopie optique avec grossissement de 200 fois montrent l'influence de la température sur le dépôt, en variant la température toute en gardant les autres paramètres (la densité de courant, distance des électrodes) constants.



T : 25°C

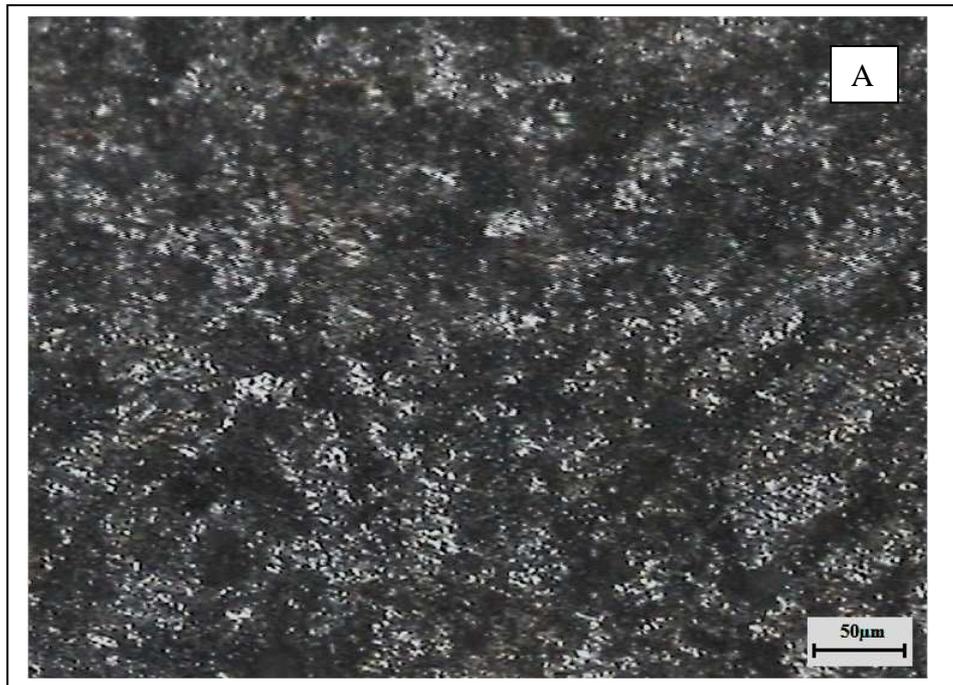


T : 45°C

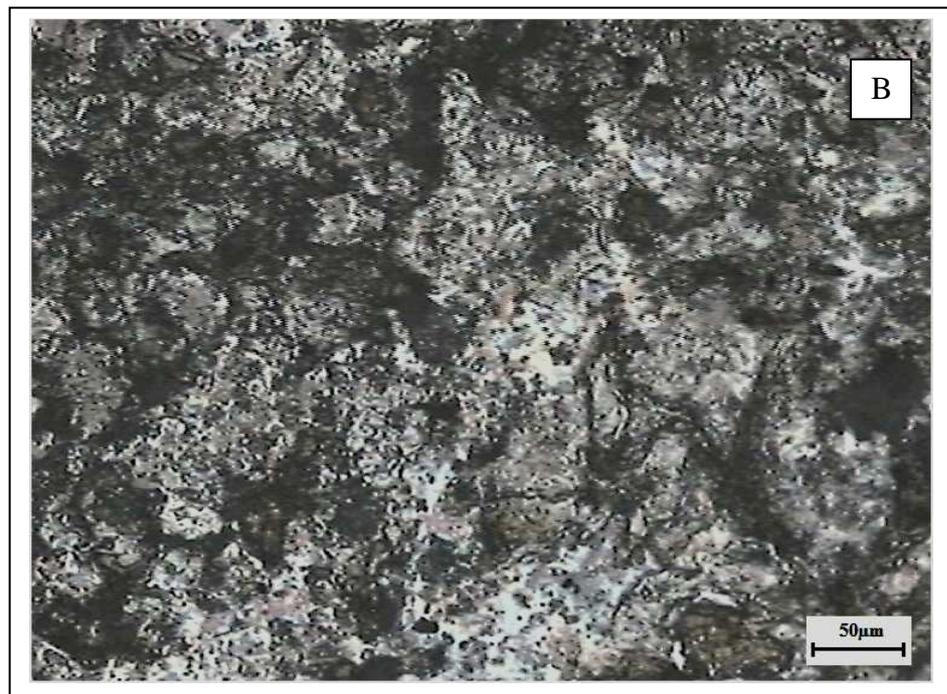


T : 60°C

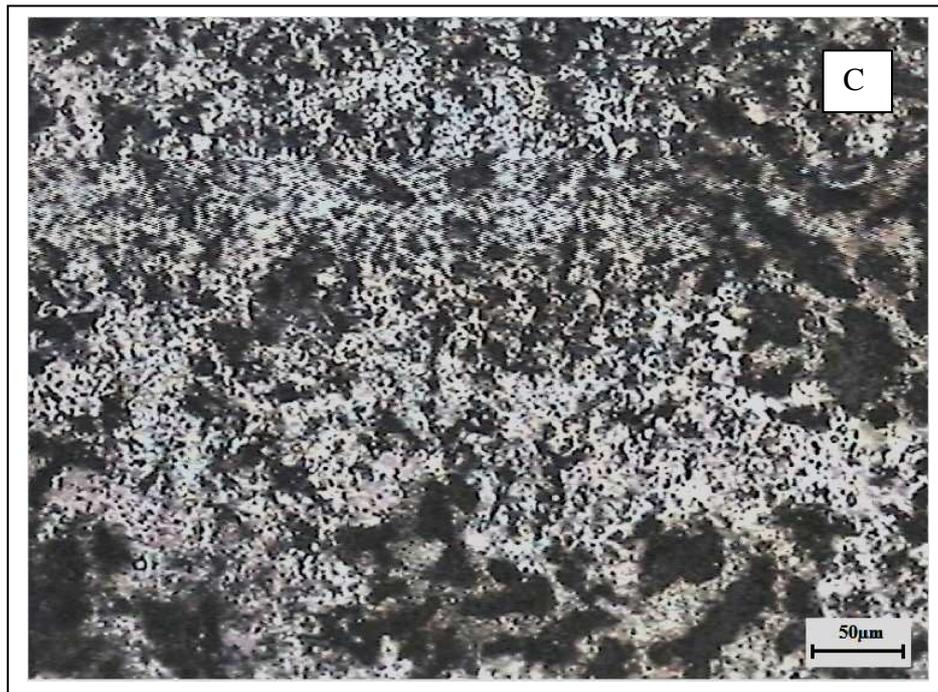
Figure 32 (A,B,C). *Forme du dépôt sur la face de l'électrode (600 A/m²; NaOH : 10g/l ; d: 3 cm ; t: 40mn ; cathode : acier)*



T : 25°C



T : 45°C



T : 60°C

Figure 33 (A,B,C). *Forme du dépôt au bord de l'électrode (600 A/m²; NaOH : 10g/l ; d: 3 cm ; t: 40mn ; cathode : acier)*

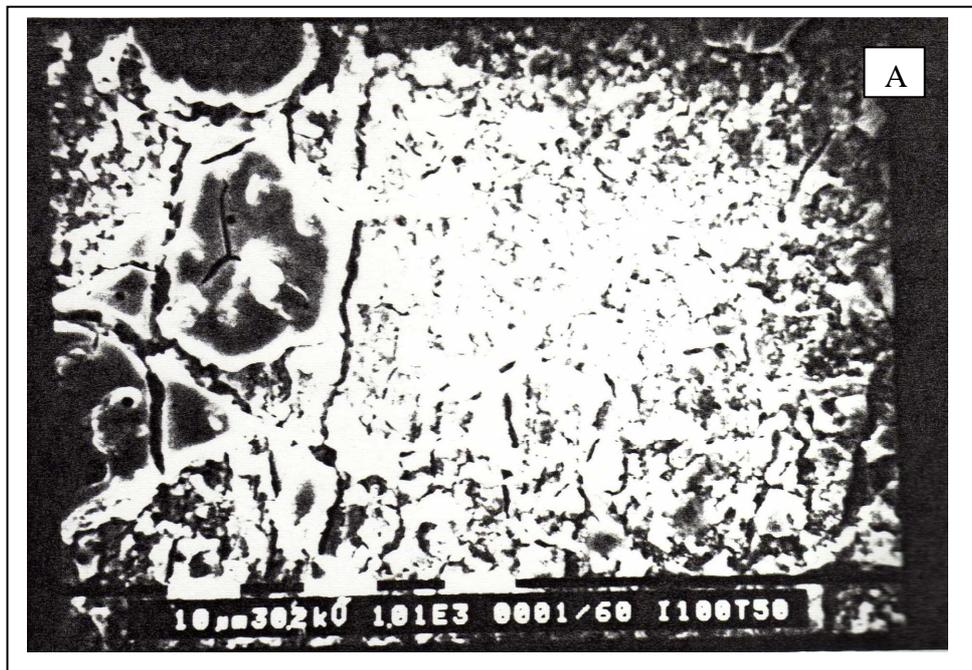
Conclusion : En effet en augmentant la température la forme du dépôt passe, d'une forme pulvérulente à grains fins à une forme à grain grossier à la face de l'électrode (figure 32) ,et d'une forme pulvérulente à une forme spongieuse au bord de l'électrode (figure 33)

V.7.2. Observation au microscope électronique à balayage (MEB).

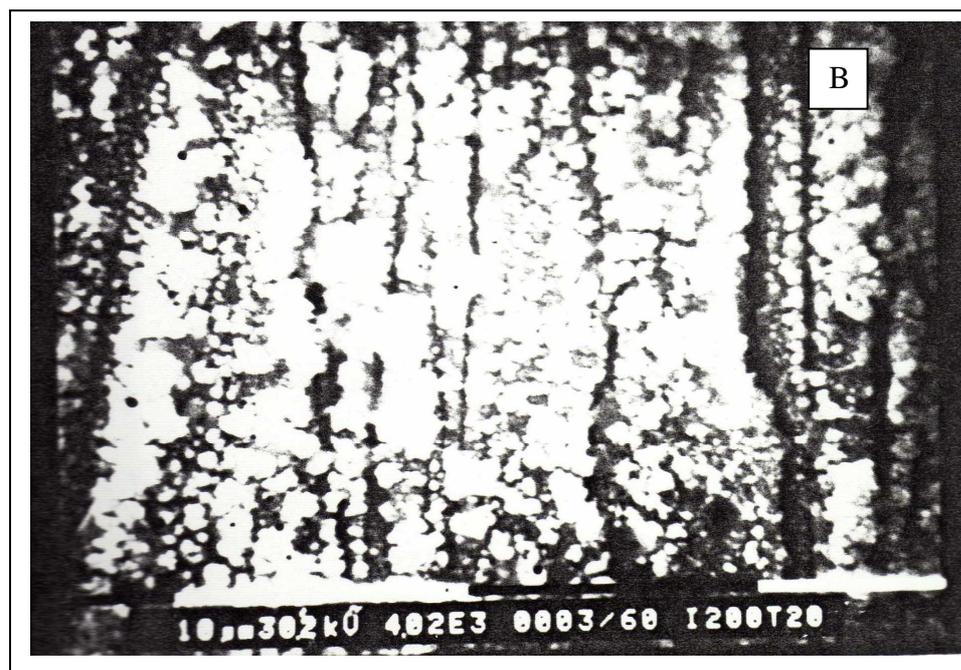
A titre comparatif, on introduit les résultats de la microscopie à balayage faites par Otmani [11], qui a fait une récupération de l'étain par voie électrolytique alcaline et les influences des paramètres opératoires sur la qualité du dépôt et le rendement de la récupération. Ces paramètres principaux sont la densité de courant et la température.

A. Influence de la densité de courant

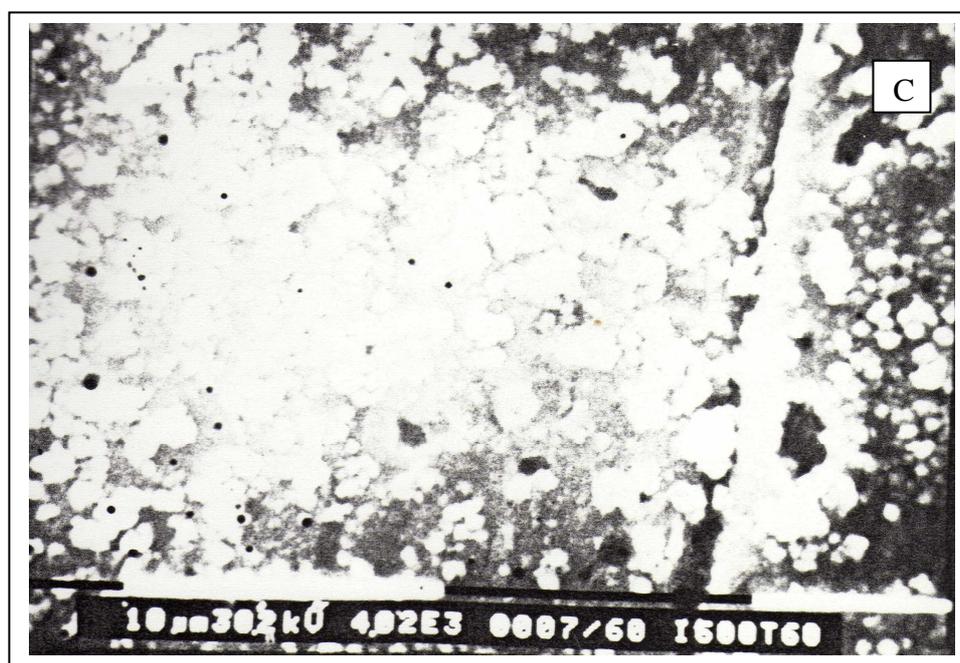
Les observations obtenues sur la surface et au bord de la cathode, pour différentes densités de courant sont représentés ci-dessous :



100 A/m²

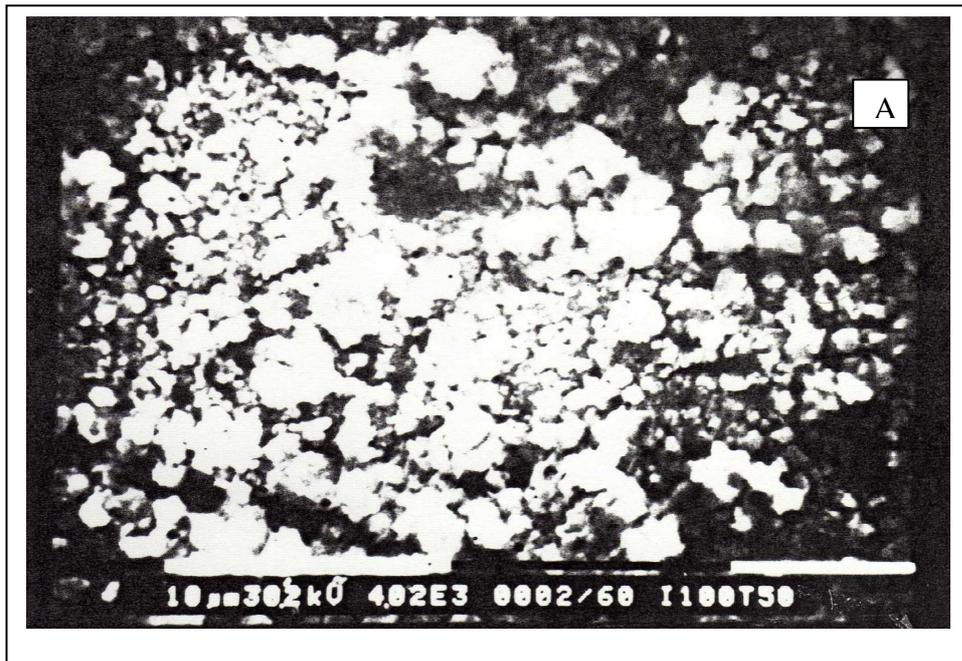


200 A/m²

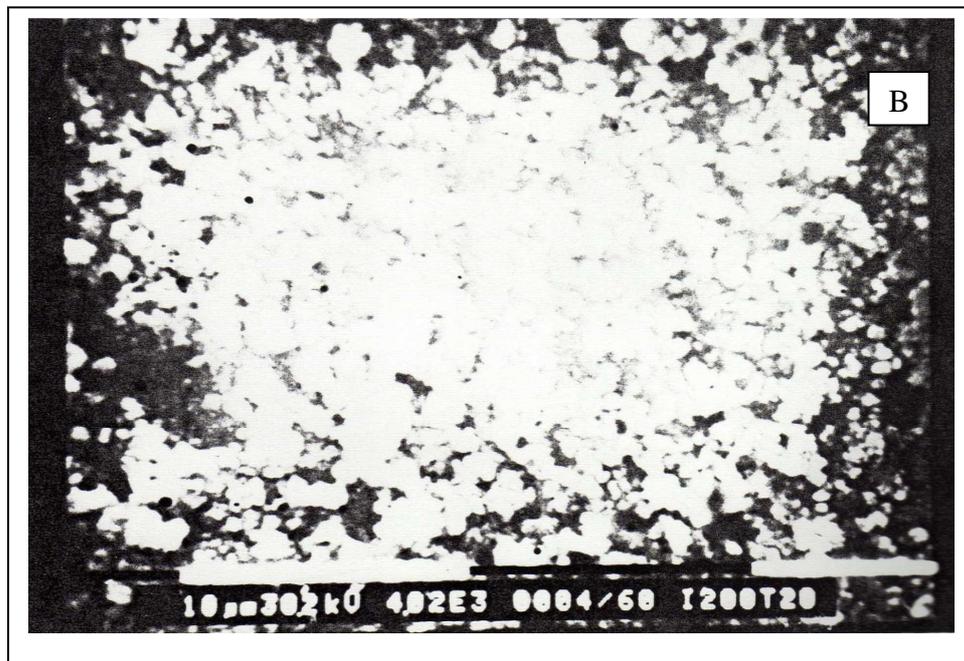


600 A/m²

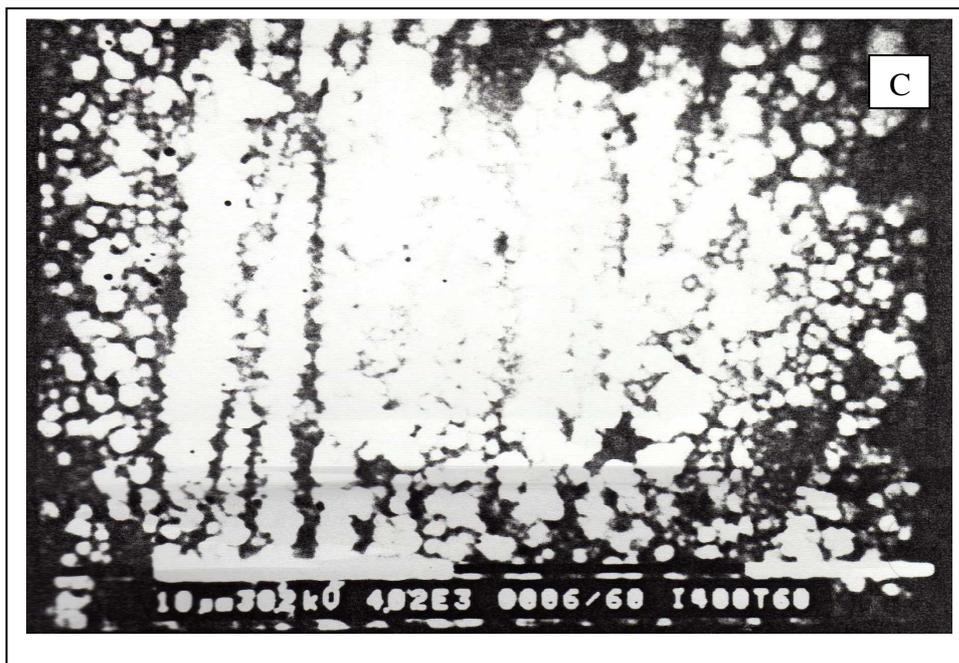
*Figure 34 (A,B,C). Forme du dépôt sur la face de l'électrode
(T : 60°C ; NaOH : 10g/l ; d : 3 cm ; t : 40mn ; cathode : acier)*



100 A/m²



200 A/m²

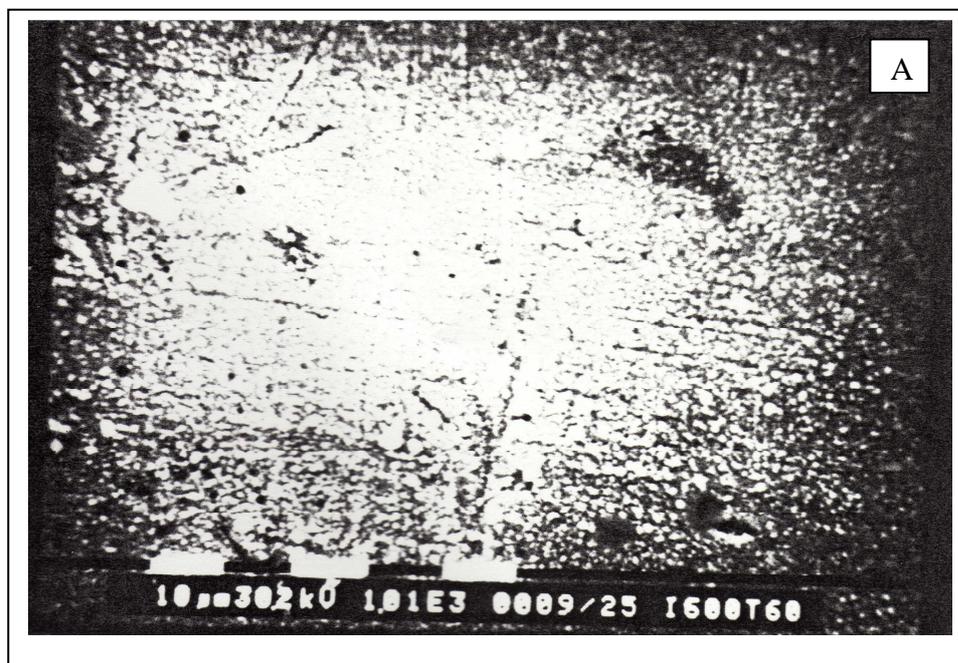


600 A/m²

*Figure35 (A,B,C).Forme du dépôt au bord de l'électrode
(T : 60°c ; NaOH : 10g/l ; d: 3 cm ; t: 40mn ; cathode : acier)*

B. Influence de la température :

Les observations obtenues sur la surface et au bord de la cathode, pour différentes températures sont représentés ci-dessous figure 36 et 37.

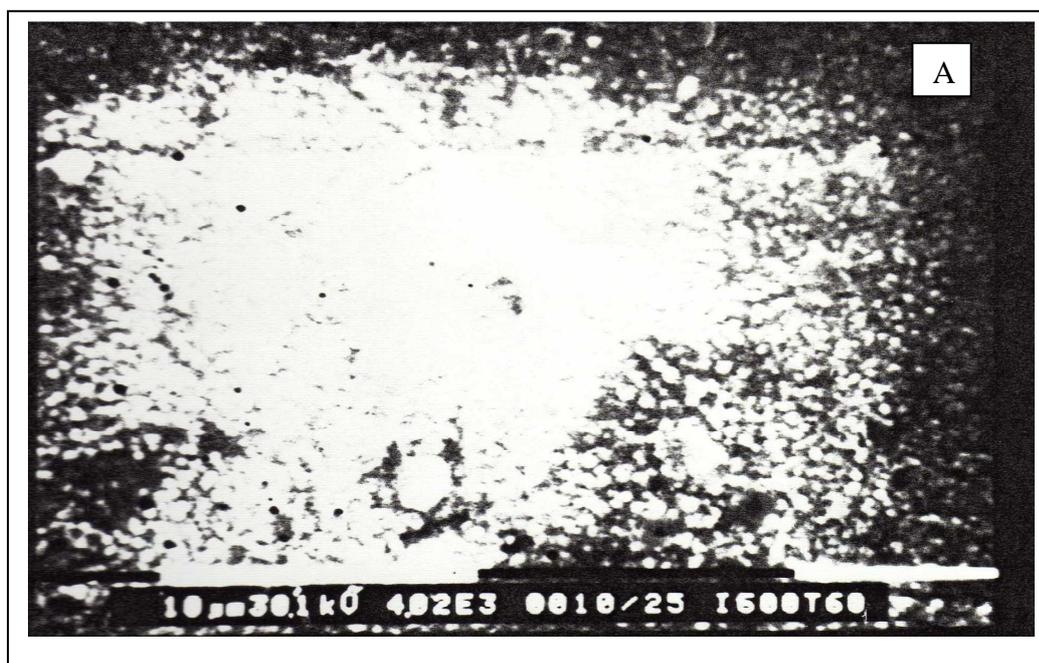


T : 25°C



T : 45°C

Figure 36 (A,B). Forme du dépôt sur la face de l'électrode (600 A/m²; NaOH : 10g/l ; d : 3 cm ; t : 40mn ; cathode : acier)



T : 25°C



T : 45°C

*Figure 37 (A,B). Forme du dépôt au bord de l'électrode
(600 A/m²; NaOH : 10g/l ; d : 3 cm ; t : 40mn ; cathode : acier)*

V.7.3. Conclusion

D'après les résultats obtenus par observation au microscope optique et la confirmation du microscope électronique à balayage, on peut résumer l'influence de la densité de courante et celle de la température sur la morphologie (structure et forme) du dépôt dans ce tableau :

Tableau 5. Evolution morphologique du dépôt en fonction des paramètres opératoires.

Le dépôt En augmentant	évolution de la forme du dépôt	évolution de la structure
La densité de courant	Elle passe d'une forme spongieuse à une forme pulvérulente	Elle est plus fine
La température	Elle passe d'une forme pulvérulente à grains fins à une forme pulvérulente à grains grossiers	Elle est plus grossière

Ces résultats montrent que si les autres caractéristiques de l'électrolyse sont maintenues constantes, l'augmentation de la densité de courant, ou bien la baisse de la température agissent dans le même sens c'est-à-dire en formant une structure fine, ce qui est en accord avec la théorie des dépôts électrolytiques.

V.7.4. Interprétation des résultats morphologiques

L'augmentation de la densité de courant et la diminution de la température agissent dans le même sens (figures 30 à 37)

En effet, en augmentant la densité de courant, la forme du dépôt varie d'une forme spongieuse à une forme pulvérulente, à cause de la vitesse de formation des germes très élevée par rapport à la vitesse de croissance de ces germes. Cela s'explique par le fait qu'en augmentant la densité de courant, la diffusion n'est plus capable de satisfaire la croissance des germes devant l'augmentation des germes formes. Par contre, une augmentation de la température agit d'une part en augmentant la vitesse de croissance des germes déjà formés au détriment de l'apparition de nouveaux germes et d'autre part en diminuant la surtension cathodique ce qui favorise la formation de grains grossiers.

V.8. Présentation des résultats énergétiques :

Les résultats présentés concernent l'influence des paramètres opératoires sur l'aspect énergétique de l'électrolyse.

V.8.1. Effet de la densité de courant :

Les figures 38 et 39 représentent respectivement la variation de la tension de la cellule en fonction du temps, pour différentes densités de courant et la tension stabilisée en fonction de la densité de courant.

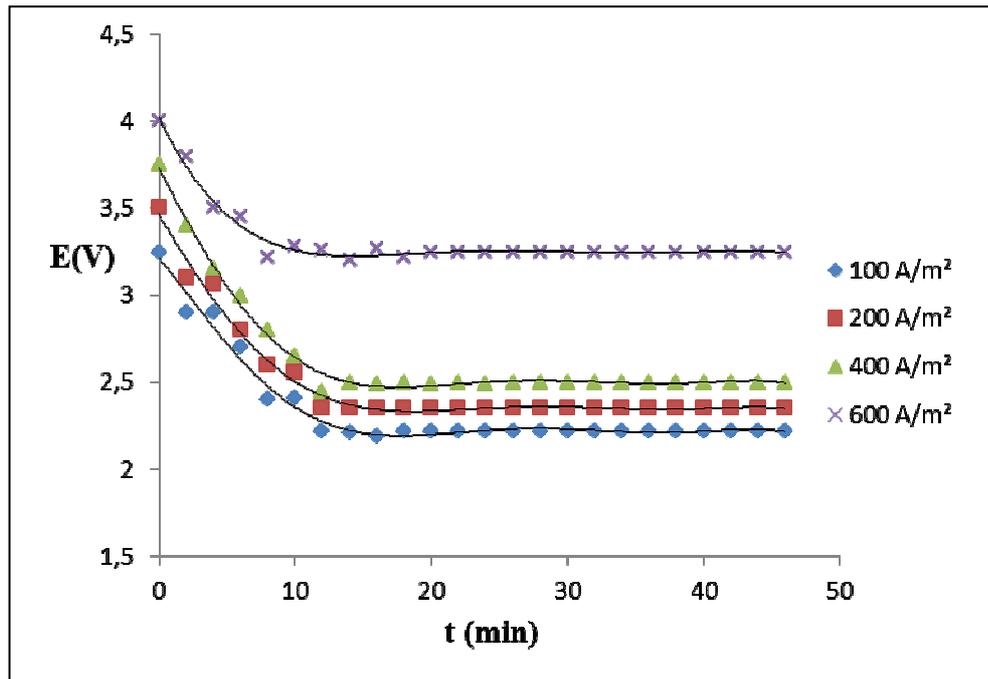


Figure 38. Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes densités de courant.

($T:60^{\circ}\text{C}$; 10g/l de NaOH ; $d:3\text{ cm}$; $t:40\text{mn}$; cathode : acier)

La figure 38 illustre la variation de la tension de la cellule qui a tendance à diminuer au fur et à mesure que l'électrolyse se déroule pour se stabiliser après 13 minutes quel que soit la densité de courant.

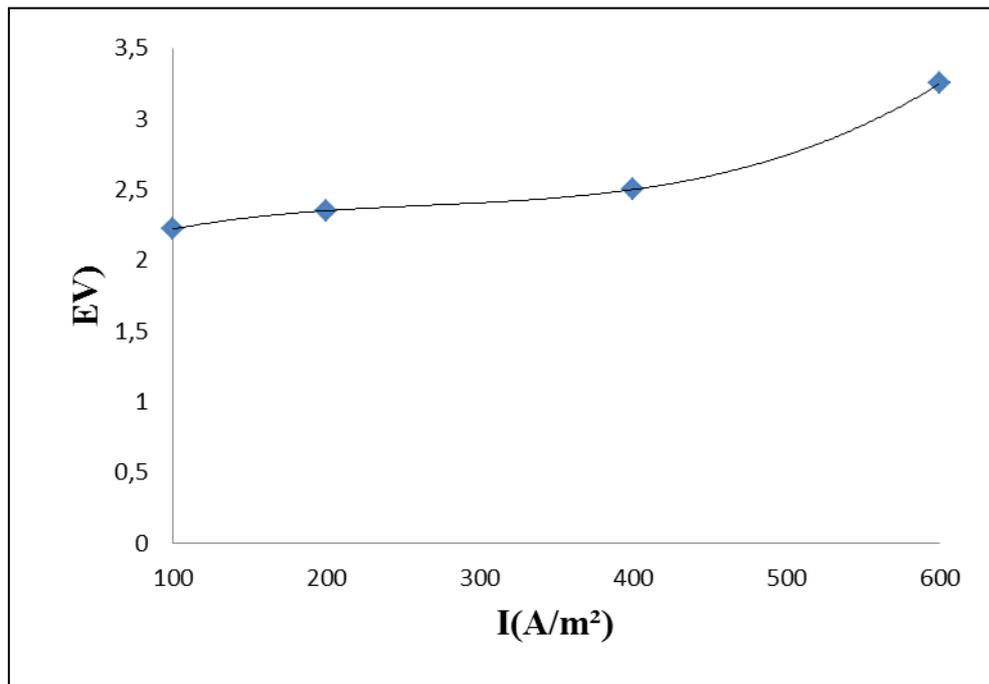


Figure39. Variation de la tension de la cellule (après 13 mn) en fonction du temps pour différentes densités de courant.

($T : 60^{\circ}C$; $10g/l$ de $NaOH$; $d : 3\text{ cm}$; $t : 40mn$; cathode : acier)

La figure 39 montre qu'une augmentation de la densité de courant entraîne une augmentation simultanée de la tension stabilisée de la cellule.

En tenant compte de nos conditions expérimentales nous avons calculé l'énergie consommée en Kwh/kg pour la production de 1kg d'étain, appelée énergie spécifique, en fonction de la densité de courant, illustré dans le tableau suivant :

Tableau 6. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité du courant.

Densité de courant (A/m^2)	100	200	400	600
Energie spécifique (Kwh/kg)	1.19	2.35	5.37	10.48

La figure 40 illustre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité du courant.

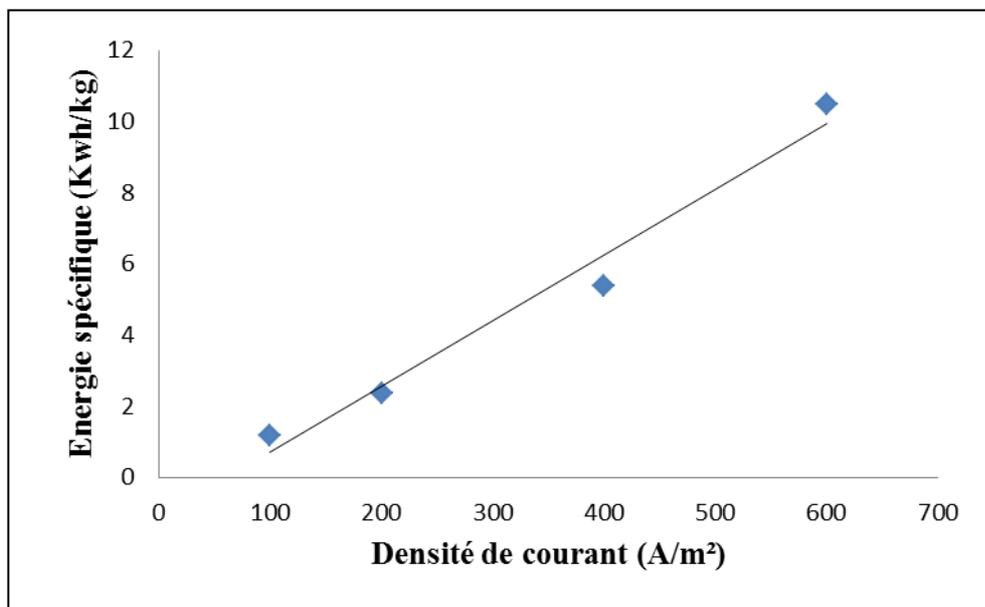


Figure 40. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité du courant

($T : 60^{\circ}\text{C}$; 10g/l de NaOH ; $d : 3\text{ cm}$; $t : 40\text{mn}$; cathode : acier)

V.8.2.Effet de la température :

Les figures 41 et 42 représentent également respectivement la variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes températures et la tension stabilisée en fonction de la température.

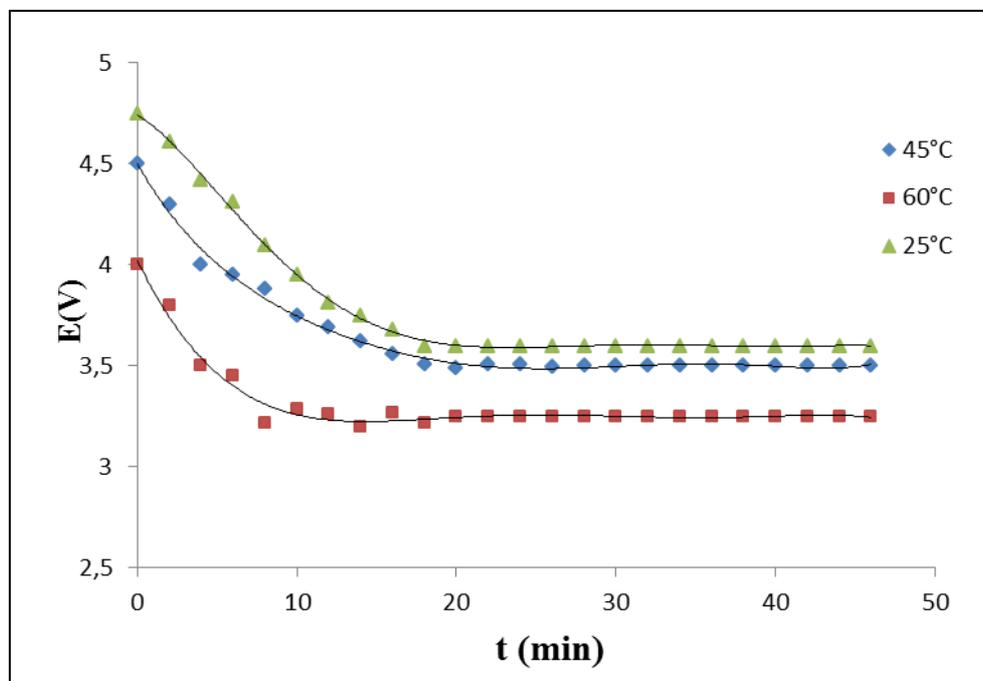


Figure 41. Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes températures.

($i : 600\text{A/m}^2$; NaOH : 10g/l ; $t : 40\text{ min}$; $d : 3\text{ cm}$; cathode : acier)

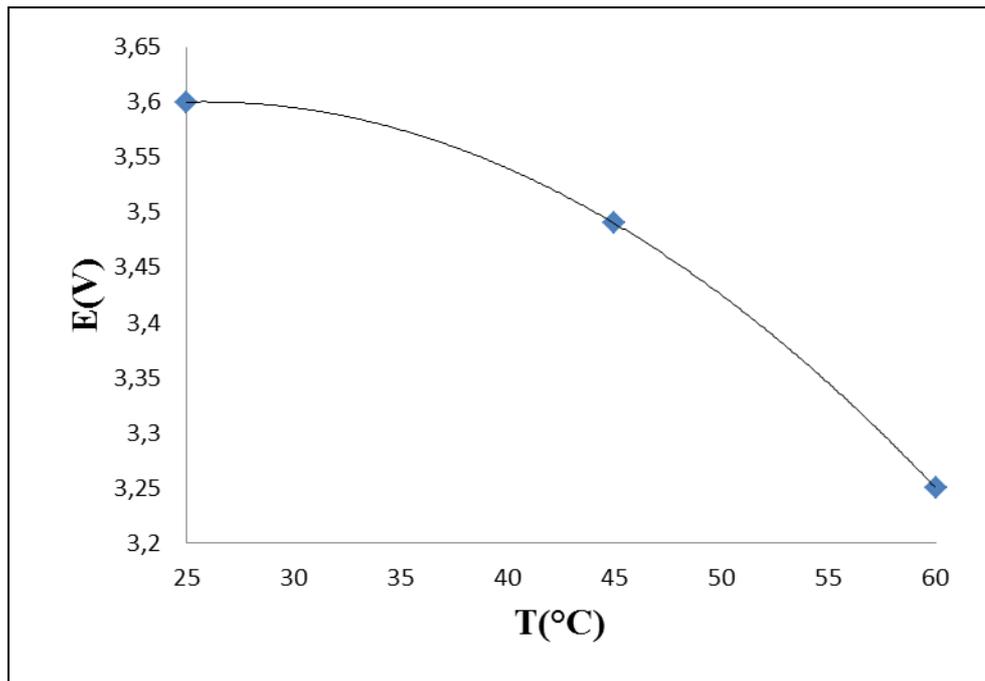


Figure 42. Evolution de la tension stabilisée (après 13 mn) en fonction de la température.

Afin d'interpréter l'influence de la température sur la tension de la cellule, nous avons étudié l'influence de la température sur la conductivité figure 43.

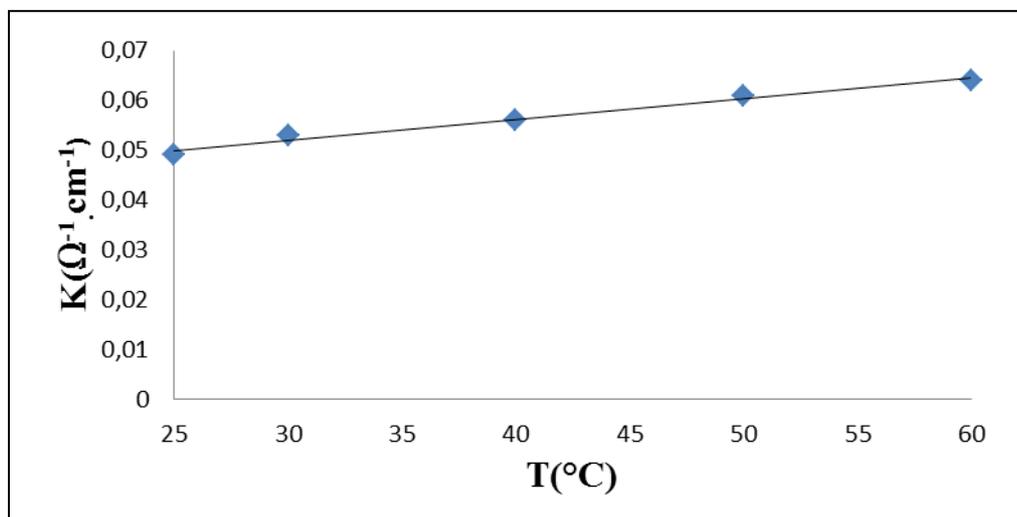


Figure 43. Evolution de la conductivité (après 13 mn) en fonction de la température pour une solution NaOH à 10 g/l

Le tableau 7 montre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la température.

Tableau 7. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la température.

Température (°C)	25	45	60
Energie spécifique (Kwh/kg)	11.61	11.32	10.48

La figure 44 illustre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la température.

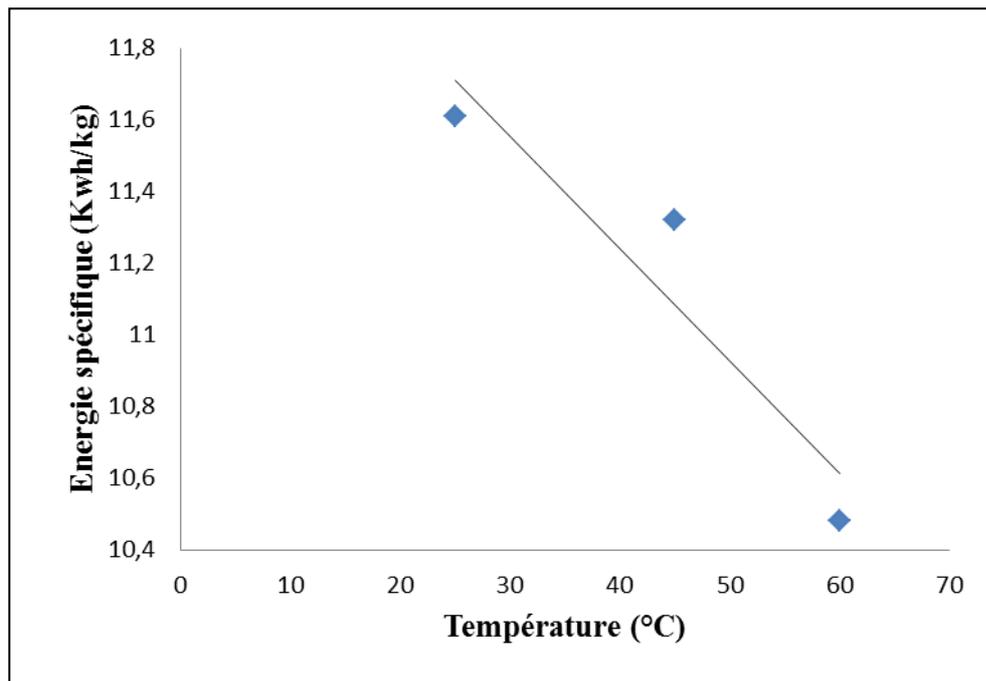


Figure 44. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la température.

(i : 600A/m^2 ; NaOH : 10g/l ; t : 40 min ; d : 3 cm ; cathode : acier)

V.8.3.Effet de la distance entre électrodes

Les figures 45 et 46 présentent respectivement la variation de la tension de la cellule en fonction du temps, pour différentes distances entre électrodes. Ainsi une diminution de la distance entre les électrodes entraîne une diminution de la tension de la cellule.

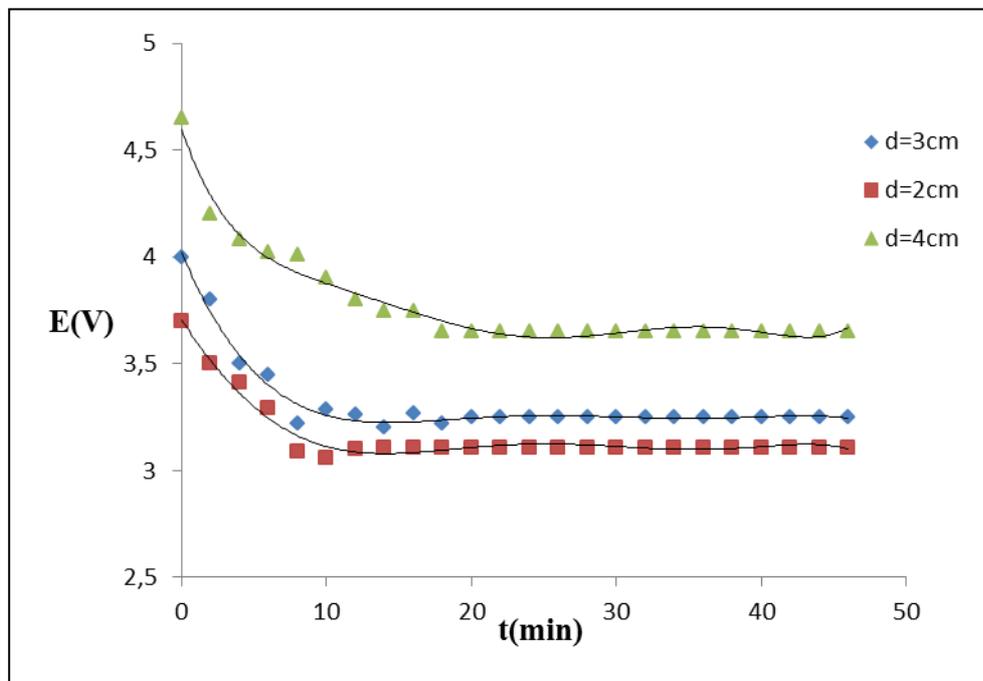


Figure 45. Evolution de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes distances entre électrodes.

(i : 600 A/m^2 ; T : 60°C ; 10 g/l de NaOH ; t : 40 mn ; cathode : acier)

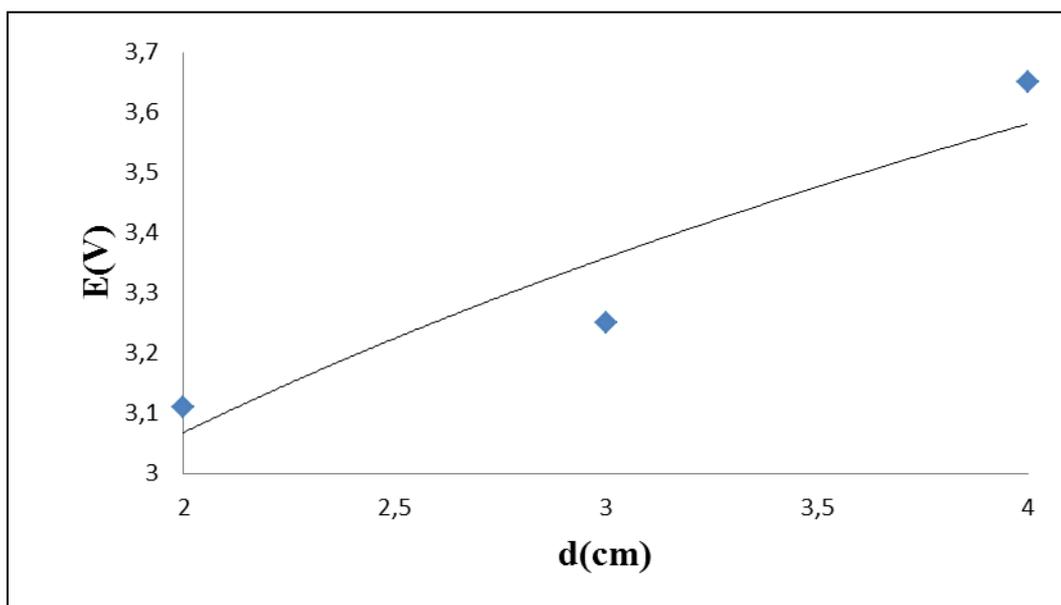


Figure 46. Evolution de la tension stabilisée de la cellule (après 13 mn) en fonction de la distance.

Le tableau 8 suivant montre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre électrodes.

Tableau 8. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre électrode.

Distance entre électrodes (cm)	2	3	4
Energie spécifique (Kwh/kg)	10.03	10.48	11.77

La figure 47 illustre l'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la distance entre électrode.

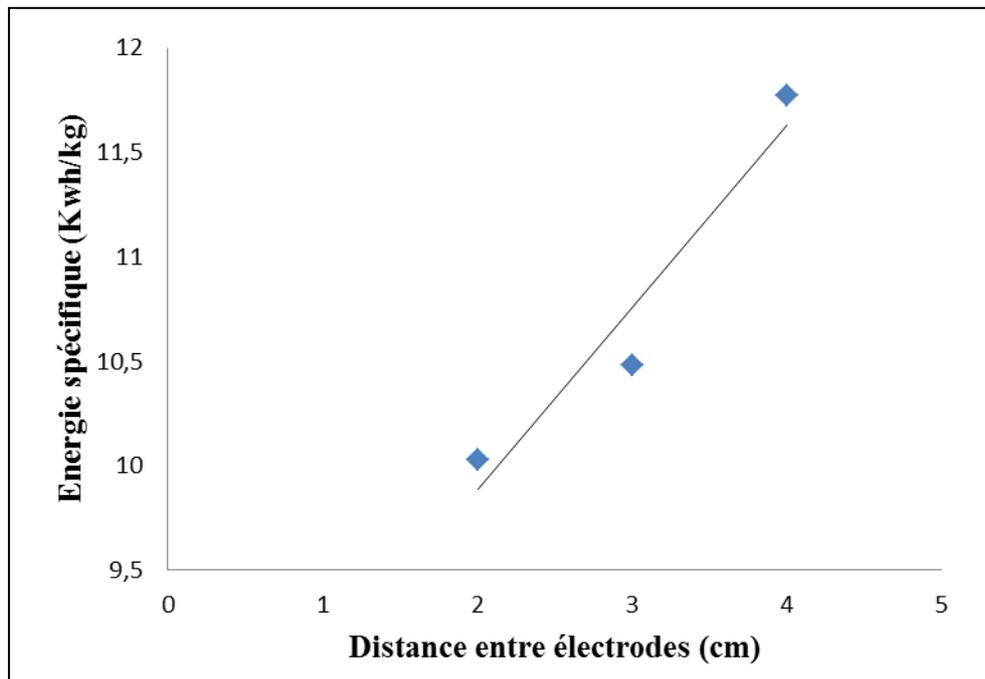


Figure 47. Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la densité de la distance entre électrode (i : 600 A/m^2 ; T : 60°C ; 10 g/l de NaOH ; t : 40 mn ; cathode : acier)

On explique ce phénomène d'après la loi d'Ohm; si la distance anode-cathode est faible, il y a moins de résistance au passage du courant ce qui entraînera une diminution de la résistance et donc de la tension de la cellule et de même pour l'énergie spécifique.

V.8.4.Effet de la nature de la cathode

Le figure 48 présente la variation de la tension de la cellule en fonction la nature de l'électrode .On constate qu'au début de l'électrolyse la tension de la cellule n'est pas la même pour les différentes cathodes mais après un certain temps (13 min) la tension est la même pour les différentes cathodes.

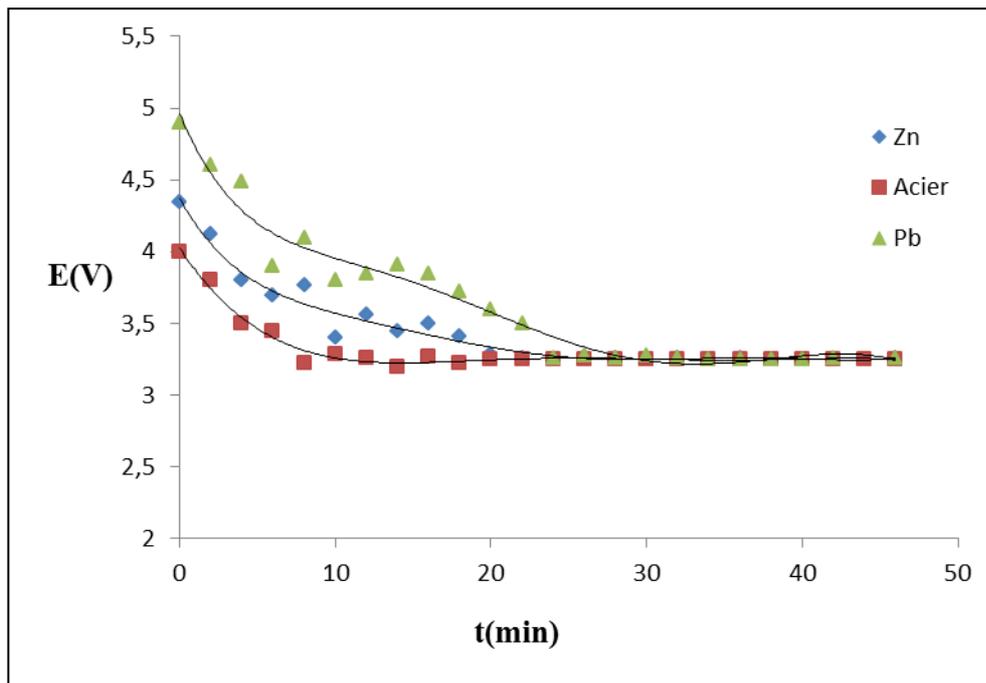


Figure 48. Variation de la tension de la cellule en fonction du temps pour différentes types de cathodes

($i : 600A/m^2$; $NaOH : 10g/l$; $t : 40 min$; $d : 3 cm$; $T : 60^{\circ}C$)

Le tableau 9 montre l'évolution de l'énergie spécifique sur la nature de l'électrode.

Tableau 9. L'évolution de l'énergie spécifique en fonction de la nature de l'électrode.

Nature de la cathode	pb	Zn	acier
énergie spécifique (Kwh/kg)	10.55	10.52	10.48

V.8.5. Interprétation des résultats énergétiques

Au début de l'électrolyse, la tension de cellule a tendance à diminuer au fur et à mesure que le dépôt se forme, cela s'explique par l'augmentation de la surface active de la cathode qui implique la diminution de la densité de courant réelle, et la diminution de la tension de cellule est d'autant plus rapide que la densité de courant appliquée est grande. une densité de courant élevée favorise la formation de grain fins (figure 30-C et 31-C) ce qui signifie une augmentation considérable de la surface spécifique des grains, alors une surface cathodique plus grande ce que fait que la tension de cellule a tendance à diminuer rapidement (par diminution rapide de la densité de courant) figure 38.

La stabilité de la tension est observée après 13 min due principalement à la stabilisation de la surface active de la cathode et de la densité de courant

Une augmentation de la température entraîne un accroissement de la conductivité par augmentation des mobilités ioniques, ce qui provoque une réduction des différentes surtensions, et plus particulièrement la surtension de résistance causant ainsi une baisse de la tension de la cellule et donc de l'énergie spécifique figure 41.

Une augmentation de la distance entre électrodes conduit à une augmentation de la résistance de l'électrolyte donc la tension de la cellule, donc les petites distances entre les électrodes présentent un gain énergétique. Une augmentation de la distance favorise une condensation des lignes de courants aux bords de la cathode ce qui entraîne un développement plus dense sur ces derniers.

En réalité la nature de la cathode n'influe pas sur la tension stabilisée de la cellule (Figure 48), de même pour l'énergie spécifique (tableau 9), mais au début de l'électrolyse la tension de la cellule n'est pas la même pour les différentes cathodes, cela s'explique par la différence de la densité de courant d'échange des différentes cathodes en contact avec la solution de NaOH, plus la densité de courant d'échange est élevée plus la surtension correspondante est faible et donc une tension de cellule basse. Mais une fois la première couche de dépôt formée la densité de courant d'échange reste constante quelque soit la cathode employée.

Conclusion

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude que nous avons effectuée consiste principalement en la récupération par voie électrolytique de l'étain à partir du fer-blanc dans une solution chaude de soude.

Nous avons également étudié particulièrement l'influence de la densité de courant, de la température (morphologiques et énergétiques) et de la distance entre électrodes et la nature de la cathode sur les caractéristiques du dépôt.

Les résultats obtenus sont :

- Un dépôt pulvérulent d'étain pour des densité de courant variant de 400 à 600 A/m² .
- Une évolution morphologique du dépôt conforme à la théorie des dépôts électrolytiques, c'est-à-dire que le dépôt passe d'une structure à grains grossiers à une structure à grains fins, après une augmentation de la densité de courant, ou une réduction de la température.
- Les paramètres optimaux proposés (en tenant compte des conditions expérimentales spécifique à notre étude) sont :

Densité de courant: 400 A/m²

Température : 60°C

Le bain électrolytique NaOH : 10g/l

Le temps t: 40mn

Cathode : acier

Cependant, au cours des expériences nous avons été confrontés à des problèmes pratiques tel que :

- Il n'y avait pas un catalyseur de réaction
- La poudre récupérée a une grande adhérence.

Pour approfondir le sujet, il faudrait étudier d'autres paramètres tels que :

- 1-L'influence d'autres paramètres (concentration du bain, agitation, additifs,...etc)
- 2-Une caractérisation poussée du dépôt, des électrodes et de l'électrolyte, analyse d'images,.....)
- 3-Une approche énergétique pour translater les résultats à l'industrie.

Bibliographie

- [1]. **P. AUBRUN**. Aciers pour emballage, Technique de l'ingénieur, M7960, 1990.
- [2]. **A.KLENIEWSKI**. Emballages métalliques, Technique de l'ingénieur, A 9760, 1995.
- [3]. **N.MERGHIT**, Etude de la lixiviation alcaline de l'étain à partir du fer-blanc, Mémoire de fin d'étude, ENP, juin 1996.
- [4]. **J.DE CUYPER**, Métallurgie et recyclage de l'étain, Technique de l'ingénieur, M 2314, 1999.
- [5]. Etude de la récupération de l'étain à partir de déchets de fer-blanc en Algérie, Rapport partiel de recherche, juin 1994.
- [6]. **B.T.K.BARRY et C.J.THWAITES**. Tin and its alloys and compounds, Ellis Horwood Limited, New York, 1987.
- [7]. **G.ANDRE**. La récupération et le recyclage des déchets métalliques, compte rendu, Economie de matières premières, Paris, Octobre 1978.
- [8]. **H.WENDT et G.KREYSA**, Génie électrochimique principes et procédés, DUNOD, Paris, 2001.
- [9]. **F.HELLAL**. Corrosion et protection des métaux, cours 4^{ème} Année, ENP, 2010.
- [10]. **MILAZZO**. Electrochimie, Tome 2, DUNOD, Paris, 1969.
- [11]. **S.OTMANI**. Récupération de l'étain à partir du fer-blanc par voie électrolytique, Mémoire de fin d'étude, ENP, juin 1995.
- [12]. **O.MAARADJI**. Production et caractérisation de poudre de zinc obtenue électrolytiquement en milieu alcalin, Mémoire de fin d'étude, ENP, juin 1994.
- [13]. **J.-L. VIGNES**, Une vie de fer-blanc, Bulletin de l'union des physiciens « Sollac-Centre de Recherche du Fer-Blanc », Paris, Avril 1994.
- [14]. **M.FOULETIER, P.NOUAL**, Les applications de l'électrochimie à l'hydrometallurgie, Edition Pluralise, Paris, 1980.
- [15]. **P. Pascal**, Nouveau traité de chimie minérale, Tome VIII, Masson et C^{ie}, Paris, 1963.
- [16]. **O.SAMONI**, Atlas of E-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases Geological Survey of Japan Open File Report, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, mai 2005.
- [17]. **B.CHERNANE**. Récupération de l'étain à partir des solutions de lixiviation du fer-blanc par voie électrolytique Mémoire de fin d'étude, ENP, juin 1996.
- [18]. **A.SLIMANE**. Etude d'un revêtement d'alliages NI-ZN élaboré par électrodéposition, Mémoire de fin d'étude, ENP, juin 1991.

[19]. Y.GRITLI. Production de poudre de cuivre par voie électrolytique, Mémoire de fin d'étude, ENP, juin 1993.

[20]. A.LEVASSEUR. L'électrochimie et électrométallurgie, tome1, DUNOD ,Paris 1943.

ANNEXE 1

Le tableau 10 présente les potentiels normaux E_0 des différentes réactions mises en jeu (par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

Tableau 10. Les potentiels normaux E_0 des différentes réactions.

Réactions d'électrodes	Potentiel normaux de réduction $E_0(v/ENH)$
$Fe^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Fe(s)$	-0.44
$Sn^{2+} + 2e^- \longleftrightarrow Sn(s)$	-0.14
$Sn^{4+} + 2e^- \longleftrightarrow Sn^{2+}$	+0.14
$Fe^{3+} + 2e^- \longleftrightarrow Fe^{2+}$	+0.77

ANNEXE 2

Calcul du temps théorique d'électrolyse

Loi de Faraday

$$Q_{th} = M t / 96500 n$$

Avec :

M : La masse atomique de l'étain (g)

n : La valence de l'ion déposé

I : L'intensité de courant (A)

t : Durée de l'électrolyse (s)

Q th: Masse théoriquement déposée

Calcul de l'énergie spécifique (kwh/kg)

$$E_{\text{spécifique}} = \int_0^t (E \cdot dt) / mth$$

L'énergie spécifique est l'énergie consommée en kwh/kg pour la production de lkg d'étain, elle directement liée à la tension de cellule, donc elle prend les même évolutions que l'influence des paramètres opératoires.

ANNEXE 3

Propriétés physiques et mécaniques de l'étain

Propriétés physiques :

Nombre atomique	50
Poids atomique	118,69
Valence	2 et 4
Résistivité à 20°C	16,2 μ . Cm
Equivalent électrochimique :	
Sn ²⁺	0,61503mg/C
Sn ⁴⁺	0,30751mg/C
Point de fusion	231,88°C
Point d'ébullition	2625°C
Chaleur latente de fusion	7,08kg/g. atm
Chaleur latente de vaporisation	296,4kg/g .atm
Chaleur spécifique à 20°C	222 J/kg .K
Entropie à 25 °C	57,5 J/kg.K
Conductivité thermique à 20 °C	65 / m.K

Propriétés physiques et mécaniques :

Résistance à la traction	14,5 N/mm ²
Module de Young	49,9 kN/mm ²
Module de rigidité	18,4 kN/mm ²
Résistance à la fatigue	2,5 N/mm ²
Dureté	
à 20°C	3,9 HB
à 100°C	2,3 HB
à 200°C	0,9 HB

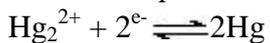
ANNEXE 4

Electrode de référence

Il existe plusieurs types d'électrode de référence. La plus couramment employée est celle au calomel saturé. Elle est constituée d'une électrode de mercure en contact avec du chlorure mercurique (Calomel) et du KCl saturé :

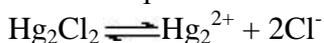


On a d'une part :



$$E = E^\circ + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

Et d'autre part :



$$K_s = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2$$

Le potentiel de l'électrode s'écrit donc :

$$E = E^\circ + 0,03 \log K_s - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$$

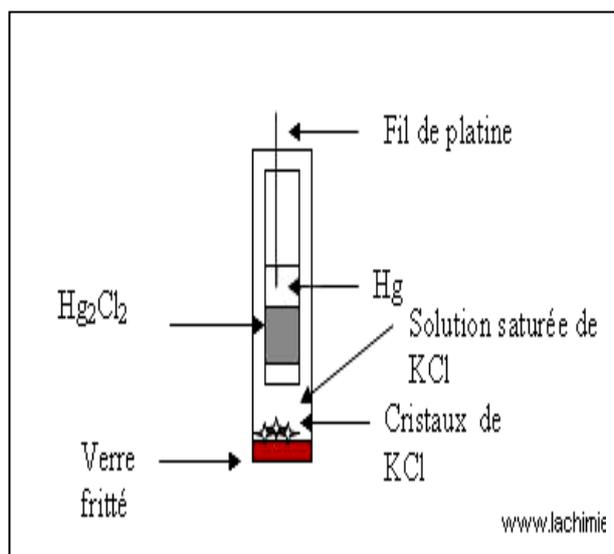


Figure 49. Electrode de référence au calomel saturé.

La concentration en ions Cl^- est une constante puisque la solution est saturée en KCl. Le potentiel de l'électrode est donc constant et peut servir de référence.

La valeur du potentiel de l'électrode au calomel saturé vaut en réalité : $E_{\text{CS}} = 0,2444 \text{ V}$

ANNEXE 5

IMAG-J est un logiciel de traitement d'image, qu'on utilise généralement en métallurgie, pour calculer les épaisseurs ou les tailles moyennes des grains.

L'interface graphique est représentée par la figure 50.

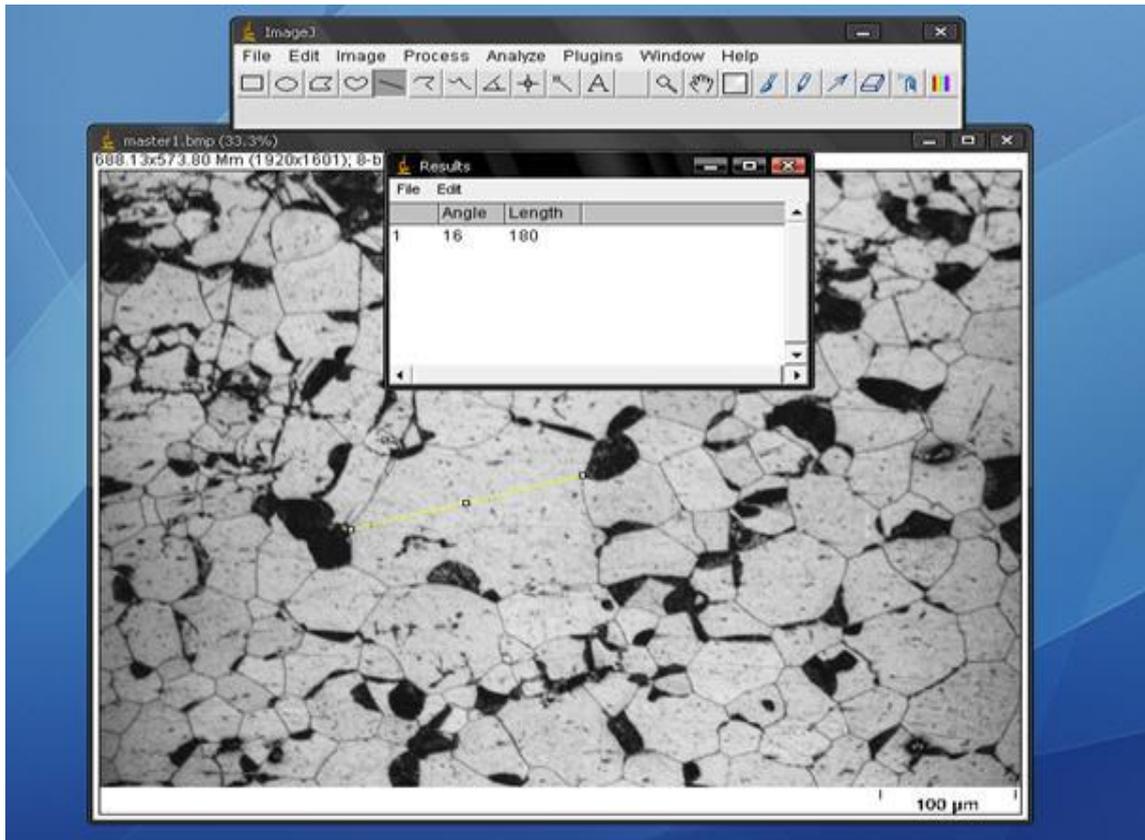


Figure 50. L'interface graphique de l' imagej.