

## I. Introduction

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Leurs hydroxydes sont aussi à caractère acide ou basique. Le métal se combine ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faible. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement " lourds " (Zinc), tandis que d'autres éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (Arsenic).

Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation éléments en traces métalliques (ETM) ou par extension (éléments trace).

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge,...etc.

## II- Aspects théoriques sur le Bismuth

### II.1-**Historique**

Le bismuth est de symbole Bi et de numéro atomique 83. Longtemps confondu avec le plomb ou l'étain [92], il a été identifié en 1753 par Claude Geoffroy Le Jeune qui l'a séparé du plomb. C'est un métal dont tous les sels et les vapeurs sont toxiques, peu présent dans l'environnement (moins de 1 µg/m<sup>3</sup> dans l'air rural, environ 1 mg/kg dans les sols, l'eau de boisson en apportant 5 à 20 µg/jour). Il est réputé présent en très faible proportion dans les organismes animaux, mais sa cinétique dans l'environnement et les organismes a été peu étudiée contrairement à celle d'autres métaux lourds. On ne lui connaît pas d'utilité en tant qu'oligo-élément. Son nom viendrait de l'allemand « Weisse Masse » (masse blanche). Les réserves mondiales de bismuth sont généralement obtenues en tant que sous-produit avec les minerais de plomb, de cuivre, de tungstène et d'or [4-6]. Au cours du procédé industriel métallurgique, des étapes de

lixiviations avec les acides :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$  auront lieu d'où des solutions métalliques fortement acide à base de bismuth(III) sont générées [7.8]. Le bismuth est un métal lourd qui peut être toxique sous certaine forme [4.9]. Bien que pour certains industriels, le bismuth n'est pas considéré comme un métal dangereux pour l'environnement. Il est réputé être le moins toxique des métaux lourds, ou en tous cas, celui dont les effets sont les plus rapidement réversibles. L'extraction et la récupération des métaux en respectant les restrictions environnementales, est un défi majeur tant pour la communauté scientifique qu'industrielle [8.9].

## II.2-Propriétés physico-chimiques

Le bismuth, dans ses composés, il a une valence de + 3 ou de + 5, les premiers étant les plus stables. Il peut former plusieurs complexes nitrates, notamment le nitrate de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , ou tri-nitrate de bismuth et le nitrate de bismuth pentahydraté  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , qui se décompose en nitrate de bismuth. Il est le second métal plus mauvais conducteur de la chaleur après le [mercure \[92\]](#). Sa [résistance électrique](#) (inversement corrélée à la conduction thermique) est ainsi très élevée (pour un métal). Le bismuth possède la particularité (qu'il partage avec l'[eau](#), le [gallium](#) et le [plutonium](#)) d'être plus dense à l'état liquide qu'à l'état solide :

- Densité liquide : > 9,8
- Densité solide = 9,780

D'autres propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 6.

**Tableau 6.** Propriétés physico-chimiques du bismuth

Numéro atomique	83
Masse atomique	208,9804 g.mol <sup>-1</sup>
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	9,80 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	271 °C
Température d'ébullition	1420 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,152 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+5) ; 0,120 nm (+3)
Isotopes	1
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Energie de première ionisation	703 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de deuxième ionisation	1610 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de troisième ionisation	2466 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de quatrième ionisation	4362,3 kJ.mol <sup>-1</sup>
Energie de cinquième ionisation	5394 kJ.mol <sup>-1</sup>
Potentiel standard	0,32 V (Bi <sup>3+</sup> /Bi)
<u>Volume molaire</u>	21,31 × 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
<u>Pression de la vapeur</u>	0,627 m Pa à 544 K
<u>Volume molaire</u>	21,31 × 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol

### II.3-Impact du bismuth sur la santé humain et l'environnement

Le bismuth et ses sels peuvent endommager les reins, bien que le degré d'un tel dommage soit habituellement faible. Des grandes doses peuvent être mortelles (1 µg/l) par injection dans les cavités fermées et avec des applications étendues aux brûlures (sous la forme de composés solubles de bismuth). D'autres résultats toxiques peuvent se développer, comme le sentiment vague du malaise corporel, de la présence de l'albumine ou de toute autre substance de protéine dans l'urine, la diarrhée, les réactions de peau et la dermatite parfois sérieux. À la différence des autres [métaux lourds](#), ses effets toxiques semblent disparaître après quelques mois, mais ses effets sur l'[embryon](#) ou le [fœtus](#) ne semblent pas avoir été étudiés

### II.4-Utilisations

Le bismuth est le constituant majoritaire de nombreux [alliages](#) à bas point de fusion tels que les alliages de Wood, de Rose ou de Field.

- Fusible (électricité) : On utilise fréquemment comme fil [fusible](#), un alliage de bismuth et d'étain (40% / 60%), qui possède un point de fusion très bas.
  - Fusible (protection incendie) : Dans les installations d'extinction par pulvérisation d'eau (souvent appelé « sprinkler ») on utilise comme obturateur un mélange [eutectique](#), de bismuth (50%), [cadmium](#) (12,5%), plomb (25%), étain (12,5%), fondant à 47 °C.
  - Chasse : Les « plombs » (ou plus précisément les grenailles) des cartouches « sans plomb », dont [chevrotines](#), sont un alliage de plomb, d'[antimoine](#) et d'[arsenic](#) parfois remplacé par du bismuth. Pour mettre fin à la [pollution](#) par le plomb et aux nombreuses intoxications d'oiseaux, le bismuth (allié à 5% d'étain) remplace parfois les « plombs » classiques. Ces derniers sont le plus souvent remplacés par de l'acier doux qui peut être « bismuthé » (contre l'oxydation), d'autant que les ressources connues de bismuth sont limitées.
  - [Verre](#), [céramique](#) : L'oxynitrate de bismuth,  $\text{BiONO}_3$ , est utilisé comme pigment blanc dans le verre et dans la céramique. L'ortho vanadate de bismuth  $\text{BiVO}_4$  est utilisé comme pigment vert-jaune pour le verre et la céramique. Pour l'émaillage, on utilise du borosilicate de bismuth.
  - [Pharmacie](#) : Le bismuth a autrefois été utilisé dans la pharmacopée sous des formes variées contre l'ulcère gastro-duodéal et dans diverses indications digestives : diarrhée, constipation, colites. Le nitrate de bismuth basique,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  était utilisé pour enduire les pansements pour brûlure. De nombreuses autres utilisations anciennes étaient les [pansements gastriques](#), des remèdes contre la [diarrhée](#) et en [dermatologie](#). Il a été interdit en France après de nombreux problèmes d'intoxication graves lors de traitement médicaux **[1-3]**.
  - [Biocides](#) : il a été utilisé dans certains désinfectants, mais comme le mercure, il a été remplacé par des produits moins toxiques et/ou dégradables.
- [Cosmétique](#) : Dans les rouges à lèvres, on utilise de l'oxychlorure de bismuth ( $\text{BiOCl}$ ) ou de l'oxynitrate de bismuth ( $\text{BiONO}_3$ ) pour sa brillance nacrée. Le citrate de bismuth à 0,2 % est aussi utilisé dans une lotion de dépigmentation des cheveux [\[93\]](#).
- [Plomberie](#) : l'utilisation du bismuth, en substitution au plomb pour les assemblages, est à l'étude.

- Colorant : En peinture, l'oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a été ou est utilisé pour obtenir du jaune. l'oxychlorure  $\text{BiOCl}$  donne un pigment blanc.
- Semi-conducteur à propriétés thermoélectriques :  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

### III- Aspects théoriques sur le cuivre

#### III.1-Historique

Il est naturellement présent dans la croûte terrestre, en quantités variables sous forme de traces mélangées à d'autres minerais en majeure partie sous forme de **pyrite** de cuivre ou **chalcopyrite** ( $\text{S}_2\text{FeCu}$ ), de **cuprite** ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), et de **malachite** ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). Il constitue environ  $7 \times 10^{-3}$  % de la lithosphère, dont le plus abondant est la pyrite cuivreuse ( $\text{S}_2\text{FeCu}$ ). Il est le deuxième en importance parmi les métaux non ferreux à être consommé. C'est un métal rouge orangé, brillant, noble, peu oxydable et susceptible d'un très beau poli. Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu ; il appartient au groupe (IB) de la classification périodique des éléments.

Il cristallise dans un système cubique à faces centrées et fait partie des éléments du bloc "d" appelés couramment les éléments de transition. C'est, après l'argent, le meilleur conducteur de la chaleur et d'électricité car sa résistivité électrique est très faible [94].

Il possède 34 isotopes et est constitué de 2 isotopes stables :  $^{63}\text{Cu}$  (69,17%),  $^{65}\text{Cu}$  (30,83 %). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau 7 [94-96].

Le cuivre possède 3 états d'oxydations 0, +1 et +2, et leur stabilité relative est très sensible à l'environnement [94,96]. Il peut donc donner les ions colorés paramagnétiques tels les complexes cuivriques (hydrates, amines), lorsque ces derniers ont un électron célibataire et ont une structure  $dsp^2$ . L'ion  $\text{Cu}^+$  est incolore et diamagnétique, il ne donne pas d'hydrates et ses complexes sont peu stables ( $\text{CuCl}$ ). Tandis que l'ion  $\text{Cu}^{+2}$  en solution aqueuse a une couleur bleue à bleu-vert, il peut exister sous forme de cations hexagonaux ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ ) [97].

Le cuivre est, comme le fer, un élément indispensable à de nombreux processus vitaux. Il est le coenzyme de nombreuses métalloprotéines comme l'acide ascorbique oxydase et la tyrosinase, mais son rôle principal est la stimulation de la synthèse de

l'hémoglobine. L'organisme d'un nourrisson possède trois fois plus de cuivre qu'un adulte, d'où son importance pour le métabolisme [94].

Le cuivre sous ses formes métalliques, cuivreux et cuivrique trouve plusieurs applications dans différents domaines tels que : Le transport de l'électricité sous toutes ses formes, les canalisations d'eau et de gaz ainsi que pour un grand nombre de pièces industrielles devant résister à la corrosion. Le chlorure cuivreux (CuCl) est utilisé dans la fabrication des lasers par une décharge de 20000 V dans un tube sous vide où il est introduit préalablement à la température de 200°C.

### III-2. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques de l'atome de cuivre sont résumées dans le tableau 7. Le cuivre est un métal de couleur rougeâtre ou rouge lorsqu'une plaque de ce métal est bien décapée. Le cuivre possède une excellente conductivité thermique et électrique. A titre de comparaison, seul l'argent comme métal pur qui présente une meilleure conductivité électrique à température ambiante.

**Tableau 7.** Quelques propriétés physico-chimiques du cuivre atomique

Métal	Cu
Etat ordinaire	Solide
Nombre atomique	29
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>9</sup> 4s <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mole)	63.546
Point de fusion (°C)	1083
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	2595

Electronégativité (v)	1,9
Potentiel normal $M^{n+}/M$ (v)	0,522/0,345
Rayon atomique (Å)	1,57
Rayon ionique (Å)	0,96/0,72
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	8.96
Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	178
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	646
Energie de fusion	13,05 KJ /mol
Energie de vaporisation	300,3 KJ/mol
Volume molaire	7,11.10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /mol
Pression de vapeur	0,0505 Pa (1084,4 °C)
Vitesse du son	3570 m/s (20°C)

### III.3- Chimie du cuivre

Le cuivre est situé au-dessus de l'hydrogène dans la série électromotrice. Il cède ses électrons plus difficilement que le fer, le zinc, l'étain et l'hydrogène, mais il est plus actif que l'argent, le mercure, ou l'or. C'est pourquoi une lame de fer plongée dans une solution de sulfate de cuivre se couvre aussitôt de cuivre (réaction 14), tandis qu'une lame d'argent ne subit aucun changement.



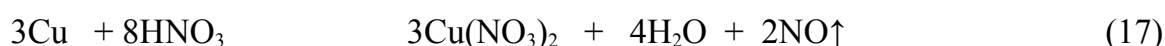
Le cuivre se recouvre d'une couche protectrice d'oxyde de cuivre (I) lorsqu'il est exposé à l'air. En présence d'air humide et de dioxyde de carbone, il se forme un dépôt verdâtre de carbonate et d'hydroxyde de cuivre par suite d'une réaction entre l'eau, le dioxyde de carbone et l'oxyde de cuivre (réaction 15).



A cause de la facilité avec laquelle le cuivre se recouvre d'une couche protectrice qui empêche la corrosion, on l'utilise pour couvrir les toitures, et dans la fabrication des tuyaux et des statues. Le cuivre se combine avec la plupart des éléments non métalliques, surtout à des températures élevées. Chaud, il brûle dans une atmosphère de chlore pour former des vapeurs brunes de chlorure de cuivre(II) (réaction 16).



Le cuivre ne peut pas libérer l'hydrogène des acides. Il peut cependant réagir sur les acides qui sont des oxydants forts comme l'acide nitrique et l'acide sulfurique (réactions 17 et 18) **[98]**.





### **III.4- Alliages de cuivre**

Les alliages les plus connus du cuivre sont le bronze et le laiton. Ces mélanges sont plus durables que le cuivre pur. Le cuivre se lie facilement avec de nombreux métaux, et il existe une centaine d'alliages contenant le cuivre. Ces derniers présentent une résistance à la corrosion meilleure que le cuivre pur et sont très facile à mettre en forme. Ils sont en outres plus durs, mains en raison de leur résistance électrique supérieure, on ne les utilise pas pour des applications électriques. Les alliages de cuivre les plus importants sont les laitons, alliages de cuivre et de zinc surtout employés pour fabriquer des ustensiles durables et esthétique, les bronze, alliages de cuivre et de l'étain utilisés en fonderie, et les cupronickels, contenant du cuivre et de nickel. Ces derniers sont résistants à la corrosion par l'eau de mer et sont surtout employé en génie maritime. On incorpore généralement d'autres métaux en très faible quantité dans les alliages de cuivre, afin d'obtenir certains propriétés spécifiques [98].

Les dérivés cuivreux sont facilement oxydés en dérivés cuivriques, souvent par simple exposition à l'air. L'oxyde cuivreux, de formule  $\text{Cu}_2\text{O}$  est utilisé pour colorer les verres en rouge rubis. L'oxyde cuivrique, de formule  $\text{CuO}$ , sert à colorer les verres en vert.

### **III.5- Toxicité**

Le sulfate de cuivre étant un produit toxique, il doit être manipulé avec précaution. Il faut utiliser des gants, un masque et des lunettes de protection à chaque utilisation. C'est un produit nocif en cas d'ingestion. Irritant pour les yeux et la peau. Très toxique pour les organismes aquatiques. A long terme, il peut engendrer des effets néfastes sur l'environnement aquatique