

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique**



**Université 8 Mai 1945 Guelma**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

**Mémoire**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MAGISTER**

---

***CARACTERISATION ET VALORISATION DES BOUES  
ISSUES DU CHROMAGE ELECTROLYTIQUE***

---

**Filière :** Génie des Procédés

**Option :** Génie des Matériaux

**Présenté par :** Djenet Kihal

**Devant le jury :**

M. E. H. Benhamza	Professeur	Université de Guelma	Président
A.M. Affoune	Professeur	Université de Guelma	Rapporteur
H. Guebailia	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur
Y. Lahiouel	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur

**Promotion : 2011/2012**

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique**



**Université 8 Mai 1945 Guelma**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

**Mémoire**

**Présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MAGISTER**

---

***CARACTERISATION ET VALORISATION DES BOUES  
ISSUES DU CHROMAGE ELECTROLYTIQUE***

---

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Génie des Matériaux**

**Présenté par : Djenet Kihal**

**Promotion : 2011/2012**

## *Dédicace*

*Louange à Allah qui ma fait le bonheur d'achever ce travail*

*Ce modeste travail est dédié :*

*A mon très cher père que j'ai perdu depuis quelques mois et que j'ai beaucoup aimé qu'il soit près de mes cotés maintenant pour voir sa victoire en moi.*

*Aucun mot ne peut exprimer ma profonde gratitude pour l'éducation qu'il ma prodigué, pour son amour infini et les sacrifices qu'il a toujours consentis à mon égard.*

*Chaque ligne dans cette thèse, chaque mot et chaque lettre exprime l'estime, la reconnaissance et le respect d'avoir un parfait papa, que son âme repose en paix.*

*A celle qui ma transmis la vie, l'amour, le courage, A toi ma très chère maman pour ton amour, ton soutien, ta présence avec moi durant tous les moments difficiles, pour tes précieux conseils et encouragements qu'ils m'ont toujours donné de la force pour prospérer dans la vie.*

*A mes très chères sœurs : Meriem, Wafia et Ahlem pour le soutient moral qu'elles m'ont apporté et qui ma permis de surmonter toutes les contraintes difficiles.*

*A toutes les personnes que je chéris beaucoup, et qu'ils m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Remerciements*

L'étude exposé dans ce mémoire à été effectuée au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM) de l'université 08 mai 1945 Guelma.

Ce travail de thèse n'aurait pu avoir lieu sans l'appui de plusieurs personnes que je vais tâcher de remercier ici.

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de thèse, le professeur A.M. Affoune, de m'avoir confié ce travail de recherches, ainsi pour ses conseils et discussions scientifiques que j'ai eu la chance d'avoir avec lui.

Mes sincères remerciements au professeur M.E.H. Benhamza qui m'a fait un grand honneur d'accepter de présider le jury.

Je tiens à remercier Madame H. Guebailia maitre de conférence à l'université 08 Mai 1945 Guelma, et Madame Y. Lahiouel maitre de conférence à l'université 08 Mai 1945, d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce travail.

Je remercie vivement Madame M. Nacef pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de codiriger cette étude, pour sa sympathie, sa disponibilité, ses conseils précieux et ses remarques fructueuses, qu'elle trouve ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à Mr. Menai, le chef de département de chimie industrielle de l'université Mentouri de Constantine de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je voudrais remercier également les responsables du complexe Pelles et Grues de L'ENMTP Ain Smara, Constantine, et en particulier : le directeur : Monsieur LAMRI, pour son excellent accueil. Sans oublier l'équipe du laboratoire, pour ses conseils et aides.

Enfin, je remercie toute personne, qui de loin ou de près, à contribué au bon déroulement de ce travail.

## ***Résumé***

Malgré les teneurs élevées en Cr (III) dans les boues de traitement des surfaces, la plupart de celles-ci sont encore disposées par enfouissement partout dans le monde par manque de méthodes appropriées de traitement.

Dans ce travail, il nous a été proposé d'étudier les effluents issus des ateliers de traitement des surfaces, en particulier, ceux d'un atelier de chromage situé à Ain Smara — Constantine, pour l'extraction du chrome contenu dans la boue et aussi pour l'élimination de ce dernier en utilisant la boue comme adsorbant.

La présente étude a deux objectifs distincts :

Le premier concerne l'établissement des conditions optimales d'extraction du  $\text{Cr}^{3+}$  à partir des boues de traitement de surfaces.

Le second objectif s'intéresse à la valorisation de la boue issue du traitement de surface en tant qu'adsorbant du  $\text{Cr}^{6+}$  contenu dans les effluents liquides des bains.

Les résultats en rapport avec l'extraction du chrome de la boue de traitement de surface en utilisant différents types de lixivants (acides et alcalins) ont montré qu'une durée de 2hr, une température de  $45^{\circ}\text{C}$  et une granulométrie grossière de 0,4 mm ainsi que l'utilisation de l'acide concentré donnaient une extraction optimale en chrome, Tandis que l'utilisation du mélange extractif alcalin ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) a donné une meilleure extraction de chrome en utilisant un rapport (boue/ lixiviant) de 2g/20 ml avec un pH situé entre 7 et 8, une durée de 1hr et une température d'ébullition.

L'étude de la valorisation de la boue issue de l'atelier du chromage en tant qu'adsorbant a d'abord été entreprise sur des solutions préparées au laboratoire, les très bons résultats obtenus permettent d'étendre l'investigation sur le chrome hexavalent contenu dans les effluents des bains de traitement de surface. D'après les résultats obtenus, 87 % d'adsorption sont obtenus après 20 mn de temps de contact.

Les résultats de ce travail montrent qu'une perspective prometteuse se profile quant à l'utilisation efficiente de la boue de traitement de surface.

**Mots-clés :**

*Boue de chromage, Chrome trivalent, Valorisation, Adsorption du Cr(VI).*

## ***Abstract***

Despite high levels of Cr (III) in chromium sludge, in most cases the sludge is stocked in watertight containers in the vicinity of the plant because of the lack on appropriate methods of treatments.

This work deals with the study of chromium sludge provided by SOFAME of Constantine, the aim is to extract chromium and to find an appropriate reuse of the sludge. So the study is contains two parts:

The first one is related to the establishment of optimal conditions to extract  $\text{Cr}^{3+}$  from chromium sludge. The second part deals with the valorization of chromium sludge in order to adsorbe  $\text{Cr}^{6+}$  which is contained in the liquid effluents of baths.

Chromium extraction from chromium sludges using acid leachantes shows that 2 hours,  $45^{\circ}\text{C}$  and rough particle size (0, 4 mm) as well as concentrated acid give an optimal extraction of chromium, While the use of extractive mixture alkaline ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) yielded a better extraction of chromium using a ratio of 2g/20 ml with pH between 7 and 8, a period of 1hr and boiling temperature.

Chromium sludge valorization was conducted firstly using different solutions prepared in the laboratory. The good results obtained allow us to extend the research on hexavalent chromium contained in surfaces treatment baths. We find that we can reach 87% of adsorbed chromium after 20 minutes of contact time.

The results of these studies show a promising prospect to an efficient use of the chromium sludge.

### **Key words:**

*Chromium sludge, Trivalent chromium, Development of sludge, Adsorption of Cr (VI).*

## الملخص

- رغم النسب المرتفعة للكروم الثلاثي في وحل مصانع المعالجة السطحية, مازال معظمها مخزنا لنقص الإمكانيات اللازمة لمعالجتها.

- في إطار هذا العمل , اقترح علينا دراسة الوحل الناتج عن مصنع الرافعات و المجرفات بقسنطينة ؛ بهدف استخلاص أو إقصاء الكروم الثلاثي و أيضا لدراسة إمكانية الاستفادة منه كمتص للكروم السداسي و عليه فلهذه الدراسة هدفان:

- **الهدف الأول:** التوصل إلى الشروط المثلى لاستخلاص الكروم الثلاثي من الوحل الناجم عن مصنع الرافعات و المجرفات بقسنطينة.

- **الهدف الثاني:** الاستفادة من الوحل للتخلص من الكروم السداسي المتواجد في النفايات السائلة لأحواض.

النتائج المتعلقة باستخلاص الكروم باستعمال أنواع مختلفة من المصفيات الحمضية و القاعدية انبثت ان مدة ساعتين درجة حرارة 45° و حبيبات قطرها 0,4 مم مع استعمال حمض كلور الماء مركزا أعطى استخلاصا جيدا للكروم، في حين استعمال القاعدي ( NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ) أعطى نتائج جيدة وذلك باستعمال 2 غ وحل مع 20 مل محلول قاعدي لمدة ساعة.

قمنا بتجريب الوحل الناتج عن مصانع المعالجة السطحية كمتص على محاليل تحتوي على الكروم السداسي محضرة في المخبر حيث حصلنا على نسبة امتصاص تعادل 87 % في مدة 20 دقيقة، النتائج الجيدة التي تم الحصول عليها تمكن من توسيع نطاق التحقيق على الكروم السداسي المتواجد في النفايات السائلة لأحواض هذه المصانع.

## الكلمات المفتاحية:

وحل الكروم، استخلاص الكروم الثلاثي، الاستفادة من الوحل، امتصاص الكروم السداسي.

## *Sommaire*

# *Sommaire*

Liste des figures  
Liste des tableaux

**INTRODUCTION GENERALE ..... 1**

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **CHAPITRE I : Généralités sur le traitement de surfaces**

I – 1 – Introduction.....	3
I – 2 – Définition du dépôt électrolytique .....	3
I – 3 – Applications de l’industrie de traitement de surfaces .....	5
I – 4 – Le chrome .....	6
I – 4 – 1 – Propriétés du chrome .....	6
I – 4 – 2 – Propriétés électrochimiques du chrome .....	7
I – 4 – 3 – Propriétés chimiques et mécaniques des dépôts de chrome .....	7
I – 4 – 4 – Utilisations du chrome .....	7
I – 4 – 5 – Toxicologie .....	7
I – 5 – Généralités sur le chromage électrolytique.....	7
I – 6 – Présentation de l’usine de traitement de surface de SOFAME de Constantine .....	8
I – 7 – La formation de la boue de traitement des surfaces dans l’atelier de chromage .....	9
I – 7 – 1 – Nettoyage et dégraissage.....	9
I – 7 – 2 – Dégraissage électrolytique .....	10
I – 7 – 3 – Rinçage après dégraissage .....	10
I – 7 – 4 – Le chromage.....	11
I – 7 – 4 – 1 – Bain d’acide chromique –acide fluosilicique.....	11
I – 7 – 4 – 2 – Réactions aux électrodes.....	11
I – 7 – 5 – Rinçage après chromage .....	12
I – 7 – 6 – Rinçage après décapage .....	12
I – 7 – 7 – Traitement des effluents liquides .....	12
I – 7 – 7 – 1 – Réduction du chrome (VI) en chrome (III).....	13
I – 7 – 7 – 2 – Précipitation-neutralisation .....	14
I – 8 – Les déchets solides générés par le traitement des effluents liquides .....	14
I – 9 – Conclusion .....	15

## CHAPITRE II : La boue de traitement de surfaces

II – 1 – Introduction .....	16
II – 2 – Définition de la boue de traitement des surfaces .....	16
II – 3 – Gestion des boues d’hydroxydes métalliques.....	16
II – 4 – Nature et composition de la boue .....	17
II – 5 – La production des boues dans les ateliers de traitement de surfaces .....	17
II – 6 – La mise en décharge .....	17
II – 7 – Problématique, risques et réglementation.....	18
II – 7 – 1 – Problématique .....	18
II – 7 – 2 – Risques liés à l’utilisation des solutions d’acide chromique .....	18
II – 7 – 2 – 1 – Risques chimiques .....	19
II – 7 – 2 – 2 – Risques pathologiques .....	19
II – 7 – 3 – Quelques aspects de la réglementation pour les rejets .....	19
II – 8 – Synthèse bibliographique relative à la caractérisation, mise en solution et .....	21
valorisation de la boue	
II – 8 – 1 – Composition de la boue .....	21
II – 8 – 2 – Lixiviation acide .....	22
II – 8 – 3 – Lixiviation alcaline .....	24
II – 8 – 4 – Valorisation de la boue .....	26
II – 9 – Conclusion .....	26

## PARTIE EXPERIMENTALE

### Chapitre III : Méthodes et matériels utilisés

III – 1 – Introduction .....	27
III – 2 – Caractérisation de la boue .....	27
a - Répartition granulométrique .....	27
b - Détermination de la matière sèche et de la teneur en eau .....	28
c – Le taux de MVS.....	29
d – Consistance de la boue .....	30
e – Détermination de la densité .....	31
f – Détermination du pH, potentiel, et la conductivité électrique .....	32

III – 3 – Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition par lixiviation .....	33
III – 3 – 1 – Lixiviation alcaline.....	33
III – 3 – 1 – 1 – Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation .....	35
a – l'effet du temps de contact.....	35
b – l'effet de rapport solide/liquide .....	35
c – l'effet de la granulométrie .....	36
III – 3 – 1 – 2 – Dosage du chrome (III) dans le lixiviat.....	36
a – Oxydation du $\text{Cr}^{3+}$ en $\text{Cr}^{6+}$ .....	37
b – Réaction du $\text{Cr}^{6+}$ avec la 1,5-Diphénylcarbazine .....	37
c – Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	38
III – 3 – 2 – la lixiviation acide .....	39
III – 3 – 2 – 1 – Séparation de la suspension.....	40
III – 3 – 2 – 2 – Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation .....	40
a – l'effet de la concentration du lixiviant.....	40
b – l'effet de la granulométrie .....	41
c – l'effet de rapport liquide/solide .....	41
d – l'effet de la température .....	42
e – l'effet du temps.....	43
III – 3 – 3 – Dosage du chrome (III) dans le lixiviat.....	43
a - Oxydation du $\text{Cr}^{3+}$ en $\text{Cr}^{6+}$ .....	43
b - Complexation du chrome hexavalent .....	44
III – 4 – Spectrophotométrie UV - Visible.....	44
III – 4 – 1 – Principe.....	44
III – 4 – 2 – Applications .....	45
III – 4 – 3 – Limites.....	45
III – 4 – 4 – Avantages .....	45
III – 5 – Valorisation de la boue issue du procédé d'électrodéposition .....	46
III – 5 – 1 – Etude de l'adsorption du Cr (VI) sur la boue .....	46
III – 5 – 1 – 1 – La préparation des solutions étalons .....	46
III – 5 – 1 – 2 – La détermination des conditions optimales.....	47
a – L'effet du temps de mise en contact.....	47
b – L'effet de la masse de la boue mise en contact.....	47
c – L'effet du tamisage sur le rendement d'élimination du $\text{Cr}^{6+}$ .....	48

## Chapitre IV : Caractérisation et mise en solution de la boue

IV – 1 – Introduction .....	49
IV – 2 – Caractérisation physico-chimique de la boue .....	49
IV – 3 – Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition par lixiviation alcaline .....	50
IV – 3 – 1 – Influence du temps .....	50
IV – 3 – 2 – Influence du rapport (solide/liquide).....	52
IV – 3 – 3 – Influence de la granulométrie .....	53
IV – 4 – Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'electrodéposition par .....	54
lixiviation acide	
IV – 4 – 1 – Influence de la concentration du lixiviant.....	54
IV – 4 – 2 – Influence du temps de contact.....	55
IV – 4 – 3 – Influence de la granulométrie.....	56
IV – 4 – 4 – Influence du rapport (solide/liquide).....	58
IV – 4 – 5 – Influence de la température.....	59
IV – 5 – Conclusion .....	61

## Chapitre V : Valorisation de la boue

V – 1 – Introduction .....	63
V – 2 – Détermination des conditions optimales d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$ sur la boue.....	63
V – 2 – 1 – Effet du temps de mise en contact sur la concentration du $\text{Cr}^{6+}$ adsorbé.....	63
V – 2 – 2 – Effet de la masse de la boue mise en contact sur la $[\text{Cr}^{6+}]$ adsorbé.....	64
V – 2 – 3 – Effet de la granulométrie sur la $[\text{Cr}^{6+}]$ adsorbé. ....	66
V – 3 – Etude de l'isotherme d'adsorption du chrome hexavalent sur la boue.....	67
V – 4 – Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption .....	72
V – 4 – 1 – Calcul de $K_a$ et $\Delta G_0$ .....	72
V – 4 – 2 – Calcul de $\Delta H_0$ et $\Delta S_0$ .....	73
V – 5 – Conclusion.....	75
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>76</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>78</b>

## *Liste des figures*

Figure I – 1 : Principe du dépôt électrolytique.....	4
Figure I – 2 : Cheminement d'une pièce à chromer dans l'unité de C.P.G.....	9
Figure III - 1: Détermination de la siccité et du taux de MVS.....	30
Figure III – 2 : Détermination de la densité apparente.....	31
Figure III - 3 : Détermination de la densité absolue de la boue .....	32
Figure III – 4 :Les etapes d'extraction du chrome par lixiviation alcaline .....	34
Figure III – 5 : La courbe d'étalonnage du chrome hexavalent. ....	38
Figure III – 6 : Spectrophotomètre NV 202.....	38
Figure III – 7 : Les étapes d'extraction et de dosage du chrome .....	39
Figure IV – 1 : Diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome.....	49
Figure IV – 2 : Répartition granulométrique de la boue. ....	50
Figure IV – 3 : Influence du temps de contact sur l'efficacité de lixiviation alcaline. ....	51
Figure IV – 4 : Influence du rapport (solide/liquide) sur la lixiviation alcaline. ....	52
Figure IV – 5 : Influence de la granulométrie de la boue sur la lixiviation alcaline.....	53
Figure IV – 6 : Influence de la concentration du lixiviant sur la lixiviation acide.....	54
Figure IV – 7 : Influence du temps de contact sur l'efficacité de lixiviation acide. ....	56
Figure IV – 8 : Influence de la granulométrie sur l'efficacité de lixiviation acide. ....	57
Figure IV – 9 : Influence du rapport (liquide/solide) sur l'efficacité de lixiviation acide. ....	58
Figure IV – 10 : Influence de la température sur l'efficacité de lixiviation acide .....	60
Figure IV – 11 : Détermination de l'énergie d'activation.....	61
Figure V – 1 : Effet du temps de mise en contact sur la concentration du Cr <sup>6+</sup> éliminé.....	64
Figure V – 2 : Effet de la masse de la boue sur la concentration du Cr <sup>6+</sup> éliminé.....	65
Figure V – 3 : Influence du tamisage sur le taux d'élimination du Cr <sup>6+</sup> .....	67
Figure V – 4 : Variation de la capacité d'adsorption du Cr <sup>6+</sup> en fonction de la température..	69
Figure V – 5 : Linéarisation de la droite de Langmuir à T = 298K .....	70
Figure V – 6 : Linéarisation de la droite de Langmuir à T = 308K .....	71
Figure V – 7 : Linéarisation de la droite de Langmuir à T = 308K .....	71
Figure V – 8 : Détermination de $\Delta H^0$ et $\Delta S^0$ .....	74

# Liste des tableaux

Tableau I – 1 : Exemples d'applications de dépôt électrolytiques de certains métaux.....	5
Tableau I – 2 : Propriétés du chrome .....	6
Tableau I – 3 : Composition du bain de dégraissage électrolytique .....	10
Tableau II – 1 : Normes de rejets (arrêté du 26.09.1985).....	20
Tableau II – 2 : Composition de la boue issue de traitement de surfaces .....	21
Tableau II – 3 : Résultats du dosage par absorption atomique d'une boue de chromage .....	21
Tableau II – 4 : Composition d'une boue issue d'une tannerie italienne .....	22
Tableau III – 1 : Influence du temps de contact sur la lixiviation alcaline.....	35
Tableau III – 2 : Influence du rapport (solide/liquide) sur la lixiviation alcaline.....	36
Tableau III – 3 : Influence de la granulométrie sur la lixiviation alcaline. ....	36
Tableau III – 4 : La composition du protocole de complexation.....	37
Tableau III – 5 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude .....	40
de l'influence de la concentration du lixiviant en fonction du temps.	
Tableau III – 6 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude.....	41
de l'influence de la granulométrie.	
Tableau III – 7 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de .....	42
l'influence du rapport.	
Tableau III – 8 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de .....	42
l'influence du de la température.	
Tableau III – 9 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de .....	43
l'influence du temps de contact.	
Tableau III – 10 : Protocole de complexation.....	44
Tableau IV – 1 : Résultats des caractéristiques physiques .....	49
Tableau IV – 2 : Influence du temps sur l'efficacité de lixiviation alcaline.....	51
Tableau IV – 3 : Influence du rapport (solide/liquide) sur la lixiviation alcaline.....	52
Tableau IV – 4 : Influence de la granulométrie sur la lixiviation alcaline. ....	53
Tableau IV – 5 : Influence de la concentration du lixiviant en fonction du temps sur .....	54
l'efficacité de lixiviation acide.	
Tableau IV – 6 : Influence du temps de contact sur l'efficacité de lixiviation acide. ....	55

Tableau IV – 7 : Influence de la granulométrie sur l'efficacité de lixiviation acide.....	57
Tableau IV – 8 : Influence du rapport (liquide/solide) sur l'efficacité de lixiviation acide. ....	58
Tableau IV – 9 : Influence de la température sur l'efficacité de lixiviation acide. ....	59
Tableau V – 1 : Effet du temps de mise en contact sur la concentration du $\text{Cr}^{6+}$ fixé. ....	63
Tableau V – 2 : Effet de la masse de la boue sur la $[\text{Cr}^{6+}]$ adsorbé. ....	65
Tableau V – 3: Effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur le rendement.....	66
d'adsorption $\text{Cr}^{6+}$ pour une boue tamisée.	
Tableau V – 4 : Effet de la concentration initiale de l'adsorbat sur le rendement.....	66
d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$ pour une boue non tamisée.	
Tableau V – 5 : Valeurs de paramètres de Langmuir de l'adsorption du chrome .....	72
hexavalent sur la boue.	
Tableau V – 6 : Valeurs de $k_a$ et $\Delta G^0$ en fonction de la température.....	73
Tableau V – 7 : Grandeurs thermodynamiques pour l'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$ sur la boue.....	74

*Introduction générale*

## *Introduction Générale*

Parmi les différents types de pollution, le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est en particulier signalé. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple zinc, cuivre et le chrome (III)) à faibles concentrations, ils sont toxiques à fortes doses alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium et chrome (VI)).

Parmi ces métaux toxiques: le chrome (VI) qui est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie représente une sérieuse menace pour l'environnement et à la santé de l'homme en particulier. La Société de Fabrication Mécanique (SOFAME, ex C.P.G) constructeur de Pelles et Grues située à Ain Smara, Constantine, rejette des quantités importantes d'effluents dont la composition chimique renferme ce métal nocif [1].

Dans le but de rejeter des eaux usées contenant des concentrations en chrome répondant aux normes en vigueur, le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent qui précipite alors sous forme de boue. Cette dernière est entreposée au voisinage de l'usine. Cette boue représente un problème international, car elle ne retrouve pas d'issue jusqu'à ce jour.

Notre travail consiste en premier lieu à analyser la boue issue du procédé d'électrodéposition de l'usine de SOFAME, puis tenter d'en extraire le chrome par deux types de lixiviation: acide et alcaline, et enfin essayer de valoriser cette boue en tant qu'adsorbant du chrome hexavalent contenu dans les effluents des bains de cette usine.

Le travail présenté dans ce manuscrit, a deux objectifs distincts:

Le 1<sup>er</sup> objectif: l'établissement des conditions optimales d'extraction du  $\text{Cr}^{6+}$  à partir des boues de traitement des surfaces.

Le 2<sup>ème</sup> objectif: la valorisation de la boue issue du traitement de surface en tant qu'adsorbant du  $\text{Cr}^{+6}$  contenu dans les effluents liquides des bains.

Après l'introduction générale, ce mémoire est scindé en deux parties. La première porte sur une étude bibliographique concernant des généralités sur le traitement des surfaces, les dépôts électrolytiques, la présentation du complexe SOFAME (Exe : C.P.G) de Ain Smara

de Constantine, des généralités sur la boue et à la fin une synthèse bibliographique concernant la composition de la boue issue du chromage, la mise en solution et la valorisation de cette dernière.

La deuxième partie du mémoire, consacrée à l'étude expérimentale, est composée de trois chapitres. Le premier chapitre décrit les méthodes et les techniques utilisées. Le deuxième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux concernant la caractérisation, la mise en solution de la boue. Le troisième chapitre porte sur une étude de valorisation de la boue issue de l'atelier de traitement de surface.

*Etude bibliographique*

*Chapitre I : Généralités sur la technologie de traitement des  
surfaces*

## I – 1 – Introduction

Les métaux sont naturellement instables, ils sont sujets à la corrosion qui prend de l'ampleur avec le temps et mène à des accidents dont les conséquences sont souvent graves, La corrosion conduit à la pollution de l'environnement naturel. L'importance de la technologie des traitements de surface pour les industries n'est pas à démontrer.

Les traitements de surfaces sont des opérations que l'on applique en surface d'une pièce métallique, soit pour en modifier les propriétés superficielles, soit pour la recouvrir d'une couche en vue d'une protection contre les agressions de l'environnement. La protection par métallisation, par exemple, est l'un des moyens de défense contre la corrosion.

Les traitements de surfaces ont pour objectifs de donner aux surfaces des corps certaines propriétés particulières telles que :

- L'aspect décoratif ;
- L'aspect anticorrosion ;
- L'aspect anti-usure ;
- Les propriétés superficielles physiques, électriques, optique,...

Le dépôt électrolytique est l'un des traitements des surfaces couramment utilisé dans l'industrie métallique. Ces traitements mettent nécessairement en œuvre des réactions électrochimiques. Les revêtements électrolytiques les plus courants concernent le chromage, le cuivrage, le nickelage, ... ainsi que l'électrodéposition des métaux nobles.

## I – 2 – Définition du dépôt électrolytique

Le dépôt électrolytique appartient à la famille des dépôts par voie humide. Les dépôts par voie humide correspondent à des opérations réalisées en phase aqueuse avec comme dénominateur commun l'électrochimie [1].

Le dépôt électrolytique est plus précisément un dépôt d'un métal ou alliage sur un matériau de base (métal ou plastique) placé à la cathode lors de l'électrolyse d'une solution appropriée (électrolyte) (Figure I - 1).

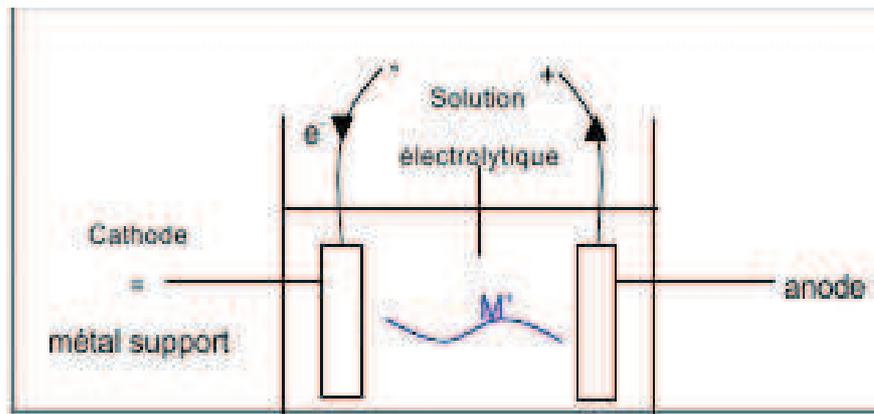
Pour qu'il y ait dépôt électrolytique, il faut donc :

- une cathode : cette électrode correspond au support à traiter (généralement métallique) ;
- une anode : elle peut être soluble c'est à dire être composée du métal à déposer.

Dans ce cas là, elle remplace ou complète la solution électrolytique.

Quand cette électrode n'est pas composée du métal à déposer mais d'un autre métal inerte par rapport au procédé mis en œuvre, on parle d'anode insoluble ;

- un électrolyte : solution dans laquelle sont immergées les deux électrodes, contenant un sel du métal à déposer et permettant le passage du courant ;
- un générateur de courant continu [1].



**Figure I - 1** : Principe du dépôt électrolytique [1].

Sous l'effet du courant appliqué, les ions métalliques chargés positivement et provenant de la dissolution du sel métallique dans l'eau, migrent vers l'électrode chargée négativement : la cathode.

Les réactions suivantes se produisent alors (avec  $M^+$  : ion métallique et  $M$  : métal) :

➤ En milieu acide :

-à l'anode :  $2 H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e^-$       Electrolyse de l'eau (dégagement gazeux)

-à la cathode :  $M^+ + e^- \rightarrow M$       Réduction du métal

➤ En milieu basique :

-à l'anode :  $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$       Oxydation (dégagement gazeux)

- à la cathode :  $M^+ + e^- \rightarrow M$       Réduction du métal

Il y a donc dans les deux cas, un dépôt de métal à la cathode et un dégagement gazeux de dioxygène à l'anode.

### I – 3 – Applications de l'industrie de traitement de surfaces

Les traitements électrolytiques sont utilisés pour déposer des métaux précieux (argent, or, rhodium, palladium), du cuivre, du nickel, du chrome, de l'étain, du zinc, du fer, du plomb, du cadmium, du cobalt, des alliages (laiton, bronze), sur différents métaux de base comme l'acier, l'aluminium, etc. Ces dépôts peuvent se faire en milieu alcalin ou acide.

Les applications sont très variables comme le montre le Tableau I - 1 suivant

**Tableau I – 1** : Exemples s'applications de dépôt électrolytiques de certains métaux.

Métal déposé	Exemples d'application
Cadmium	Fonction anti-corrosion, anti-usure et propriétés conductrices
Chrome	Fonction anti-usure, anti-corrosion et amélioration de l'aspect
Cuivre	Cuivrage mince : fabrication de circuit imprimé, décoration Cuivrage épais : câbles, électroformage
Or/argent	Contacts électrique

### I – 4 – Le chrome

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Berëzovski en Reussie dans du minerai de plomb à la fin du XVIIIème siècle par le chimiste Français N.L. Vauquelin. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs brillantes qu'il donne a certains de ses composés (du Grec : khrôma, qui signifie couleur) [3]. Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du chrome trivalent. Le chrome est produit à partir de la chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [4].

#### I – 4 – 1 – Propriétés du chrome

Le chrome est un métal à reflet bleuté qui s'allie par voie thermique avec d'autres métaux tels que le fer, le nickel ou le cobalt permettant d'obtenir des alliages métalliques aux caractéristiques variées.

**Tableau I – 2** : Propriétés du chrome [8].

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol <sup>-1</sup>
Masse volumique	7,19 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr <sup>3+</sup> / Cr)

#### I – 4 – 2 – Propriétés électrochimiques du chrome

Cependant, le chrome se passive très facilement en milieu oxydant (par création à la surface d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes insolubles). Cette faculté explique le comportement du chrome qui est à la fois attaquant en milieu acide et/ou réducteur, et qui résiste bien à la corrosion en milieu neutre, basique et/ou oxydant [2].

#### 1 – 4 – 3 – Propriétés chimiques et mécaniques des dépôts de chrome

Dans le **domaine chimique**, la résistance des dépôts de chrome est bonne (à très bonne) à température ordinaire pour :

- les acides : chromique, nitrique, sulfurique, gluconique, mandélique, oxalique, salicylique, stéarique ;
- les gaz : ammoniac, dioxyde de carbone, oxygène, air ;
- certains produits : les acides de fruit, le lait, le pétrole, les encres d'imprimerie, le sucre, les huiles lourdes.

Pour les **propriétés mécaniques**, la caractéristique essentielle est le coefficient de frottement bas (qui dépend des conditions de température, nature du lubrifiant, force appliquée, nature de l'antagoniste...dans lequel il est mesuré) de ce matériau, comparativement à d'autres métaux lorsqu'il est électrodéposé [2].

#### **I – 4 – 4 – Utilisations du chrome**

Le chrome fut utilisé au début de XIX<sup>ème</sup> siècle dans les procédés de pigmentation aux bichromates pour la photographie. Il est utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles exploitant ses qualités dans le processus de tannage, dans le chromage électrolytique, l'industrie de peinture et la photographie [5].

#### **I – 4 – 5 – Toxicologie**

Le chrome est un oligo-élément essentiel. Il est présent dans les tissus dans son état trivalent.

La toxicologie du chrome diffère nettement selon l'état de valence de celui ci, les sels hexavalent sont considérés comme les plus dangereux (effets toxiques et cancérogènes) qui contrairement aux trivalents, peuvent pénétrer l'organisme par n'importe quelle voie, incluant la peau intacte [6].

#### **I – 5 – Généralités sur le chromage électrolytique**

Le chromage électrolytique est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Les revêtements électrolytiques de chrome intéressent de nombreux domaines de l'industrie. Ce traitement bien connu est effectué pour deux applications importantes : le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur.

Le chromage décoratif s'effectue sur des surfaces généralement revêtues au préalable d'une couche de nickel (ou éventuellement de couches de cuivre et de nickel) et il a pour but essentiel de donner au revêtement les caractéristiques de brillance du chrome. La résistance au ternissement de ce métal, associée à sa dureté, font que cette couche décorative de l'ordre du micromètre permet de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années. Les chromes brillants des automobiles d'antan (toujours visibles à l'heure actuelle) et des motos de maintenant en sont un témoignage [2].

Le chromage dur se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres). Ce revêtement procure au matériau sur lequel il est effectué un bon coefficient de frottement et lui assure de bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion. Il est très visible par exemple sur les vérins des appareillages mécaniques (appareils de levage ou engins de travaux publics...).

Ce type de traitement est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces en rotation ou en translation qui ont à résister à l'usure et à avoir de bonnes qualités de frottement, et pour les domaines où l'adhérence pourrait être un handicap (plasturgie, cylindres de laminoir, etc.) [2].

Le travail réalisé, au cours de ce mémoire, concerne la boue issue de Complexe Pelles et Grues (C.P.G) de Constantine dont la nature du chromage effectué est hexavalent.

Afin de mieux cerner les caractéristiques de cette boue, j'ai effectué un stage dans ce complexe. A la fin de ce stage, j'ai récupéré une quantité de boue que j'ai emmené au laboratoire d'Analyses industrielles et Génie des Matériaux de l'université : 08 mai 1945 Guelma pour effectuer différentes analyses d'abord pour la caractériser puis pour en extraire le chrome et enfin pour valoriser cette boue.

## **I – 6 – Présentation de l'usine de traitement de surfaces de SOFAME de Constantine**

La réalisation du Complexe Pelles et Grues (C.P.G), implanté dans la zone industrielle d'Ain Smara Constantine, s'inscrit dans le cadre de la politique de développement et de promotion des industries mécaniques en Algérie et de la couverture des besoins du marché national en matériels de travaux publics.

Cette unité industrielle revêt une importance de plus en plus affirmée en raison de la demande croissante en matériels de travaux publics résultant de l'extension du processus de développement national et de la multiplication à travers le pays [8].

Le complexe Pelles et Grues, qui occupe une superficie globale de 550.000 m<sup>2</sup> (dont 140000 m<sup>2</sup> de surface couverte), a été créé en vertu d'un contrat, signé le 9 Décembre 1976, avec la firme Ouest- Allemande LIEBHERR et réceptionné définitivement en Novembre 1985.

Après de l'exécution de ce contrat dès 1977, cette unité est entrée en phase de production en Février 1980, production qui ne cesse de s'accroître au fil des années pour atteindre l'objectif assigné à savoir la construction de 1000 engins mécaniques (5 types de Pelles et 4 types de Grues) par an :

- 700 Pelles sur pneus et sur chenilles.
- 300 Grues télescopiques automotrices [8].

Le C.P.G envisage dans les années à venir l'intégration de trois nouveaux types d'engins :

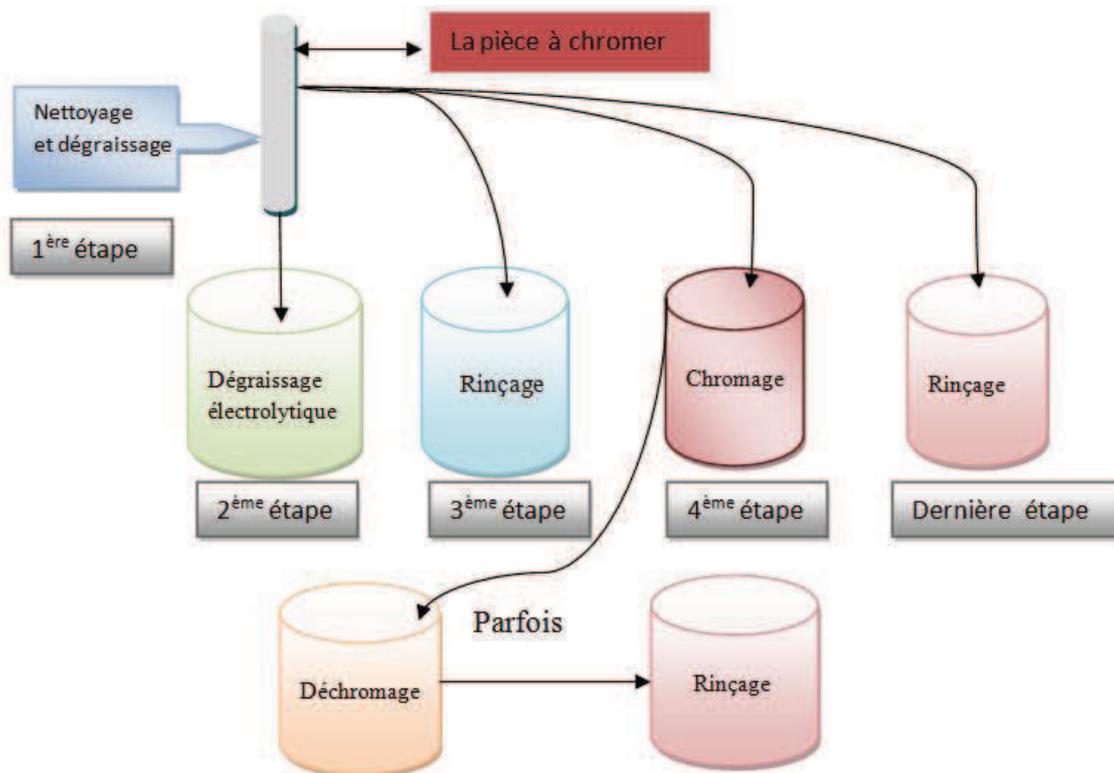
- Chargeur sur pneus.
- Engin mixte Pelle-Grue.

- Bulldozer [8].

Le stage que j'ai effectué dans l'un des laboratoires du C.P.G, m'a permis d'assister au chromage de vérins. De plus, j'ai suivi les procédés de récupération et le stockage des boues

### I – 7 – La formation de la boue de traitement de surfaces dans l'atelier de chromage

Les pièces à chromer arrivant des ateliers mécaniques passent par plusieurs étapes avant l'obtention de la pièce finie. Ces étapes sont généralement les suivantes (figure II – 1).



**Figure I – 11 : Cheminement d'une pièce à chromer dans l'unité de C.P.G [8]**

#### I – 7 – 1 – Nettoyage et dégraissage

Les pièces à chromer doivent être très propres et la surface dénudée de toute trace de graisse.

Ces conditions sont nécessaires pour la bonne adhérence du dépôt du chrome, au cours des opérations mécaniques de tournage, rectification, polissage mécanique, la graisse est profondément imprégnée dans la couche superficielle de l'acier. Aussi est-il nécessaire de

procéder, à un dégraissage énergétique celui-ci se fait, soit par voie chimique soit par voie électrolytique soit par la succession des deux procédés [8].

### I – 7 – 2 – Dégraissage électrolytique

La pièce à dégraisser est placée en cathode dans une solution alcaline .à la surface cathodique il y a une formation d'un sel alcalin caustique et dégagement d'hydrogène. Le sel alcalin saponifie les graisses et l'hydrogène naissant forme une émulsion avec les graisses non saponifiables, cette émulsion se décomposant en abondant les graisses à la surface du bain. Il est bon d'aspirer les gaz dégagés par l'électrolyse et éventuellement d'utiliser un dispositif éliminant les graisses qui assure une grande propreté à la surface du bain, ce mode de dégraissage pour les aciers trempés de grande dureté risque d'augmenter la fragilité de ces aciers à cause du dégagement de l'hydrogène.

La formule du bain est donnée dans le tableau suivant [8] :

**Tableau I – 3 : Composition du bain de dégraissage électrolytique,**

Composition et condition du bain	Valeur
Soude caustique	50g/l
Cyanure de sodium	300g/l
Tension	8volts
Densité de courant	10A/dm <sup>2</sup>
Durée de traitement	Jusqu'à disparition de la graisse

### I – 7 – 3 – Rinçage après dégraissage

Le film alcalin entraîné à la surface des pièces dégraissées est éliminé par des rinçages énergiques :

- Rinçage à l'eau chaude (environ 60 °C).
- Rinçage énergétique en eau courante froide brassée à l'air comprimé. H<sub>2</sub>

**I – 7 – 4 – Le chromage****I – 7 – 4 – 1 – Bain d'acide chromique –acide fluosilicique**

L'électrolyse est une solution aqueuse d'anhydride chromique ( $\text{CrO}_3$ ) donnant l'acide Chromique ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) selon la réaction (3) :



Ces bains sont utilisés industriellement. Ils comprennent un mélange d'acide fluosilicique et d'acide sulfurique. L'action catalytique sur l'électrolyse de l'acide chromique est jouée par l'anion  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

Ces bains se différencient des bains à l'acide sulfurique par le fait qu'ils présentent un meilleur rendement pour des conditions de fonctionnement identiques (température et densité de courant). Avec une température de  $55^\circ \text{C}$  et une densité de courant de  $50 \text{ A /dm}^2$  on atteint avec un bain à  $\text{SO}_4^{2-}$  un rendement de 18% tandis que dans les mêmes conditions le rendement du bain à  $\text{SiF}_6^{2-}$  est de 26%.

Il en résulte que pour l'obtention de couches de même épaisseur la durée de chromage est réduite .en outre, la dureté des dépôts de chrome obtenu avec les bains à  $\text{SiF}_6^{2-}$  est légèrement supérieure à celle des dépôts obtenus avec les bains à  $\text{SO}_4^{2-}$ .

L'intérêt économique des bains à  $\text{SiF}_6^{2-}$  est controversé, il serait d'un entretien plus délicat et d'une durée inférieure aux bains classiques à  $\text{SO}_4^{2-}$ , une étude systématique a été entreprise à ce système et conclut que l'épuisement prématuré dans des bains à  $\text{SiF}_6^{2-}$  ne peut être imputable qu'aux impuretés constituées par d'assez grandes quantités de fer provenant de traitement incorrect [8].

**I – 7 – 4 – 2 – Réactions aux électrodes****a) A la cathode**

Dégagement de l'hydrogène [8].



Dépôt de chrome



Réduction du  $Cr^{6+}$

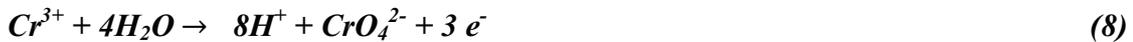


**b) A l'anode**

Dégagement de l'oxygène



Réoxydation de  $Cr^{3+}$



### I – 7 – 5 – Rinçage après chromage

A la sortie du bain de chromage, on élimine le film visqueux entrainé par les pièces par un rinçage en eau courante brassée et en rinçage en eau chaude à environ 60 °C. Les pièces sont ensuite séchées par exemple en étuve ventilée et refroidies progressivement à l'air [8].

### I – 7 – 6 – Rinçage après décapage

L'attaque anodique recouvre la pièce d'un film acide chargé en fer pour éviter d'entraîner le fer dans le bain de chromage. On procède à un rinçage énergétique en eau courante.

Afin d'éviter de soumettre à l'électrolyse des pièces froides et de risquer un effet de dilatation en cours de traitement, on peut réchauffer les pièces à une température voisine à celle du bain de chromage. Dans un bain d'eau chaude avant introduction dans la cuve de chromage [8].

### I – 7 – 7 – Traitement des effluents liquides

Les eaux issues des différents bains sont séparés selon leur provenance et récolté au niveau des bacs collecteurs pour leurs traitements, l'installation se compose de :

- deux bacs collecteurs pour les eaux qui ont un pH acide et alcalin.
- Un bac de réduction des eaux chromatées.
- Un bac de neutralisation.
- Et un bain de clarification.

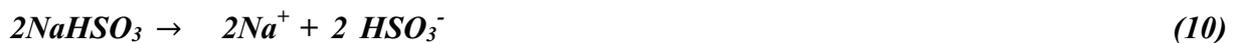
Toutes les eaux qui ont un pH alcalin ne nécessitent qu'une simple neutralisation à pH de 6,5 à 9.

L'eau contaminée par le chrome passe en premier lieu dans un bassin de déchromatation dont la capacité est d'environ 1m<sup>3</sup> où elle subit une réduction du taux du chrome hexavalent en chrome trivalent jusqu'à la valeur limite de rejet exigée par le ministère de l'environnement qui est de l'ordre de 0,1 mg/l [8].

### I – 7 – 7 – 1 – Réduction du chrome (VI) en chrome (III)

Pour la réalisation pratique de la réduction du chrome hexavalent contenu dans les effluents, plusieurs réducteurs sont utilisés : l'anhydride sulfureux (SO<sub>2</sub>), le métabisulfite de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et le sulfate ferreux. Au niveau de l'unité C.P.G c'est le bisulfite de sodium qui est utilisé [8].

Le bisulfite de sodium s'obtient à partir de l'hydrolyse du métabisulfite de sodium suivant la réaction



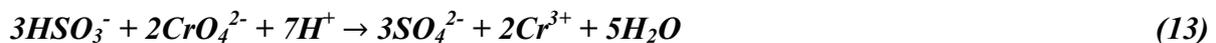
Oxydation de HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> :



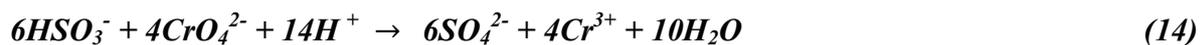
Réduction de Cr<sup>6+</sup>



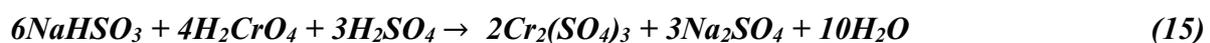
Réaction globale



En multipliant par deux on obtient :



La réaction globale est :



Cette réaction ne se déroule qu'en présence d'un excès d'ions ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), ce qui nécessite un contrôle permanent du pH ( $\text{pH} < 2,5$ ) par addition d'acide sulfurique où la réaction est instantanée [8].

Lors de la réaction, les deux acides vont réagir pour donner un sel neutre et de l'eau, il se produit par suite un déplacement du pH au-delà du point de neutralité, c'est pourquoi il est nécessaire en vue d'accélérer le processus de réduction, d'ajouter en plus du réactif de détoxification de l'acide sulfurique [8].

### I – 7 – 7 – 2 – Précipitation-neutralisation

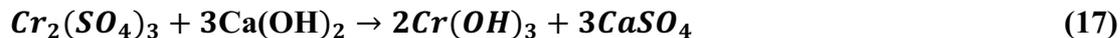
La deuxième étape de l'élimination des composés chromés consiste à les précipiter sous forme d'hydroxyde difficilement soluble, cette opération nécessite une neutralisation des solutions à pH de l'ordre de 8,2.

Parmi les différentes bases employées pour la neutralisation ; la chaux hydratée  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et la soude caustique  $\text{NaOH}$  qui est plus facile à manipuler et à doser.

Au niveau de C.P.G c'est le  $\text{NaOH}$  qui est utilisé [8].



Avec la chaux par contre les boues décantent mieux, car elles sont plus compactes.



### I – 8 – Les déchets solides générés par le traitement des effluents liquides

Les déchets solides qui prennent naissance lors des étapes de traitement sont récupérés dans les différents bassins et en derniers lieux par filtre presse. Après le passage au filtre presse, l'eau est analysée en vue de déterminer si la concentration en chrome est dans les normes requises.

Si cette concentration n'est pas dans les normes alors les eaux résiduaires sont envoyées directement dans un bassin appelé bassin catastrophe, ou elles vont subir une autre opération de réduction et neutralisation puis décantation, sédimentation et clarification pour enfin passer à une ultime filtration.

Les déchets solides sont stockés dans des aires spécifiques et ceci dans des caisses hermétiques, afin d'éviter leur dissolution par les eaux pluviales vu leur toxicité assez élevée [8].

**I – 9 – Conclusion**

Le procédé de chromage est bien pensé pour ne générer que très peu de déchets toxiques. Tout le chrome contenu dans les effluents liquides se retrouve dans la boue. Cette boue est conservée au voisinage du complexe en attendant une possible réutilisation, et elle représente un problème international, car elle ne retrouve pas d'issue jusqu'à ce jour. Essayer de trouver une solution acceptable d'un point de vue environnementale, constitue l'objectif de ce travail.

*Chapitre II : Généralités sur la boue de traitement des  
surfaces*

## II – 1 – Introduction

Les corps polluants et leurs produits de transformation, émanant de la phase liquide, quel qu'en soit la nature, se trouvent finalement rassemblés dans des suspensions plus ou moins concentrées dénommées « boues ». Le caractère commun de toutes les boues est qu'elle constitue un déchet possédant ou pas un caractère polluant et toxique. En effet, certaines boues peuvent être chimiquement inertes, tandis que d'autres sont nauséabondes et souvent toxiques selon leurs provenances (traitement eaux résiduaires urbaines et industrielles) [9].

## II – 2 – Définition de la boue de traitement des surfaces

Les boues de traitement des surfaces sont les sédiments issus du traitement physico-chimique des eaux de rinçage, ces boues contiennent multiples polluants notamment une grande quantité des métaux.

Ces déchets générés par les opérations de traitement de surface de pièces métalliques sont considérés comme dangereux.

Elles contiennent 60 à 70 % d'eau et les mêmes métaux que les bains sous forme d'hydroxydes, d'où l'appellation : boues d'hydroxydes métalliques [10].

## II – 3 – Gestion des boues d'hydroxydes métalliques

Les boues d'hydroxydes métalliques formées après l'étape de neutralisation sont dirigées vers des centres de stockage au sein des usines ou bien vers des décharges contrôlées (stockage à l'air libre en cas d'absence de ces décharges). Avant le stockage ces boues passent par différentes étapes de traitement physico- chimiques. Dans la majorité des cas, ces étapes comprennent :

- Une séparation liquide – solide (filtration ou centrifugation).
- Une déshydratation des boues (séchage).

Cette gestion présente de nombreux inconvénients, les principaux sont :

- Un stock énorme au sein des usines.
- Pollution de l'environnement (sols, eaux... ) en cas d'absence de décharges contrôlées (stockage à l'air libre).
- Les étapes de traitement (filtration ou centrifugation, séchage...) sont très difficiles et très coûteuses.
- La perte de grandes quantités de métaux de valeur [10].

## II – 4 – Nature et composition de la boue

Il serait simpliste de croire que les boues urbaines ou industrielles sont toutes de nature identique, il faut au contraire prendre conscience de l'extrême diversité de ces boues et de leur hétérogénéité de composition en fonction de leur origine.

La composition d'une boue produite dans une station d'épuration dépend à la fois de la nature de la pollution initiale de l'eau et des procédés de traitement auxquels elle a été soumise.

Les techniques de traitement de sites, sols et boues sont souvent complexes et coûteuses. Le traitement d'un site impliquant presque toujours la mise en œuvre simultanée ou successive de plusieurs procédés [11].

Lorsque la quantité de boues est importante, il faut essayer de réduire leurs volumes avant les traitements qui les préparent à leur destination finale.

La législation a largement réglementé les contraintes de rejet dans les réseaux urbains et les traitements et compositions des boues avant leurs destinations finales [12].

## II – 5 – La production des boues dans les ateliers de traitement de surfaces

Les industries du traitement de surface génèrent aussi bien des rejets liquides (eaux usées) que des déchets solides (boues d'hydroxydes métalliques). Il faut savoir que la production annuelle européenne est de 950 000 tonnes [13].

Un important effort de recherche a été réalisé pour minimiser la quantité de boues produites [12].

## II – 6 – La mise en décharge

Les décharges ou encore « Centres d'Enfouissement technique » (C.E.T.) sont des sites où l'on stocke des déchets solides. On a trois classes de décharge :

- Classe 1 : elles reçoivent les déchets toxiques et dangereux [12].

D'après ce classement, les boues issues du traitement des surfaces sont classées comme déchets dangereux "classe1" [12].

- Classe 3 : elles n'accueillent que les déchets inertes comme les gravats, les déchets du bâtiment... donc les déchets qui ne fermentent pas, qui ne brûlent pas.
- Classe 2 : elles accueillent les déchets de types ordures ménagères ou assimilés. Donc, les produits qui peuvent fermenter et évoluer avec le temps.

## II – 7 – Problématique, risques et réglementation

### II – 7 – 1 – Problématique

Le secteur de traitement de surface est l'une des sources majeures de la pollution environnementale, il produit un tonnage important de boues d'hydroxydes métalliques (200k tonnes/an), généralement ces boues sont très peu valorisées du fait de leur versatilité importante en teneur métallique et sont donc envoyées en centre de stockage des déchets ultimes pour déchets dangereux [14].

Ces boues posent un double problème :

Environnemental : la pollution par les métaux lourds.

Économique : la perte des quantités importantes de métaux coûteux et importés.

La présence des teneurs élevées en  $\text{Cr}^{3+}$  dans les boues des ateliers de traitements de surface représente un risque potentiel pour l'environnement. Toute fois, la plupart de ces boues sont encore disposées par enfouissement par manque de méthodes de valorisation. Et ce, même si l'enfouissement est de plus en plus remis en question à cause de la saturation progressive des sites de disposition, le fait qu'ils ont pensé de les valoriser, au lieu de les stocker au niveau de ce dernier.

### II – 7 – 2 – Risques liés à l'utilisation des solutions d'acide chromique

Une note (Fiche toxicologique N°1) de l'INRS dresse les risques inhérents à l'utilisation du trioxyde de chrome. Ces risques se situent dans les domaines liés à ces propriétés chimiques (réaction violemment exothermique) et à ses risques pathologiques chez l'homme [2].

#### II – 7 – 2 – 1 – Risques chimiques

Le trioxyde de chrome n'est pas directement inflammable, mais il peut donner lieu à des réactions violentes avec d'autres composés en raison de son fort pouvoir oxydant. Cependant, le trioxyde de chrome chauffé sans ménagement au-dessus de 330 °C peut produire des réactions violentes, par le dégagement d'oxygène dû à sa décomposition.

Son action en tant que trioxyde ou acide chromique sur des composés qui sont susceptibles d'être oxydés (soufre, phosphore, ammoniac, sulfure d'hydrogène, produits organiques, alcool...) peuvent générer des réactions avec explosion ou incendie. Son utilisation, dès qu'il y

a possibilité d'une réaction chimique, doit être faite avec précaution, en particulier, une étude préalable sur de faibles quantités est à recommander [2].

### II – 7 – 2 – 2 – Risques pathologiques

Nous envisagerons dans ce cas uniquement la toxicité sur l'homme. Le contact avec le trioxyde de chrome qui est envisagé est celui soit chronique, soit exceptionnellement important [2].

Dans le cas de contact chronique, les troubles sont essentiellement du type ulcération sur les mains (pigeonneaux ou eczéma sur la peau), œsophagites, gastro-entérites sur les voies digestives et sur les voies respiratoires, rhinites, laryngites, bronchites. Des perforations des cloisons nasales ont été signalées, cependant, depuis le développement des moyens de protection (aspirations efficaces, masques protecteurs), ce genre de trouble ne semble plus avoir cours dans les ateliers de chromage [2].

Dans le cas d'un contact exceptionnellement important, les pathologies sont celles qui sont liées au contact avec des agents très oxydants et acides [14].

### II – 7 – 3 – Quelques aspects de la réglementation pour les rejets

Pour les rejets sous forme gazeuse, la norme de concentration maximale admissible a été fixée à  $0,1 \text{ mg/m}^3$  dans les conditions normales de pression et température [2].

Dans le domaine des effluents liquides, la réglementation en France en matière de pollution des eaux est fixée pour le présent par l'arrêté du 26 septembre 1985, complété par l'arrêté du 1er mars 1993. Selon ces directives, les normes pour les rejets sont celles données au tableau (II – 1).

En ce qui concerne le mercure et l'argent, une prévision de réglementation pourrait se faire au niveau de  $0,05 \text{ mg/l}$  pour le premier et  $0,1 \text{ mg/l}$  pour le second. À partir de ces mêmes prévisions [2].

**Tableau II – 1** : Normes de rejets (arrêté du 26.09.1985)

Elément	Teneur (mg/l)
Cr VI	0,1
Cr III	3,0
Cd	0,2
Ni	5,0
Cu	2,0
Zn	5,0
Al	5,0
Fe	5,0
Pb	1,0
Sn	2,0
CN <sup>-</sup>	0,1
F <sup>-</sup>	15
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1

Il y'aurait une modification importante pour les normes en ce qui concerne les métaux usuels, le nickel serait ramené à 0,5 mg /L, le cuivre à 0,5 mg/L, le zinc à 0,5 mg/L, le fer à 2 mg/L, l'aluminium à 2 mg/L et le plomb à 0,5 mg/L.

Pour le chrome, cette norme prévisionnelle pourrait introduire la notion de chrome total (inférieur à 0,5 mg/L en Cr VI + Cr III) en maintenant pour le chrome hexavalent la teneur maximale de 0,1 mg/L ; [2].

## II – 8 – Synthèse bibliographique relative à la caractérisation, mise en solution et valorisation de la boue

Dans cette partie du mémoire sont regroupés les différents travaux effectués sur des boues de nature industrielle à savoir leur caractérisation et mise en solution et aussi leur valorisation en se basant sur des articles.

### II – 8 – 1 – Composition de la boue

Selon les études réalisées par P. Teresa [4], la quantification des métaux présents dans la boue par spectroscopie d'émission optique par couplage inductif a donné la composition suivante (tableau II - 2).

**Tableau II – 2** : La composition de la boue issue de traitement de surfaces [4]

Elément	Cr	Al	Fe	Ca	Mg
Teneur (mg/l)	2424,5	1625,0	1220,6	157,1	155,3

P.C. Oliveira *et al.* [15] ont caractérisé les boues générées dans une tannerie portugaise, d'après les résultats trouvés, la composition est la suivante : 15 % Ca ; 5% Fe ; 2,2% Cr et du et des traces de l'aluminium, du zinc et du plomb.

L'analyse d'une boue issue d'un atelier de chromage a été effectuée par absorption atomique, les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous [8] :

**Tableau II – 3** : Résultats du dosage par absorption atomique d'une boue de chromage [8]

Ni	Cu	Cr	Ca	Al	Zn	Fe
0,011%	0,300%	18,678%	3,148%	0,111%	0,410%	2,415

Une analyse d'une boue de tannerie effectuée par S.Shen [6], les résultats de l'analyse sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II – 4** : La composition de boue issue d'une tannerie italienne [6]

Paramètres	Concentration (%)
Cr (III)	12.80
Cr (VI)	0,004
Al	1,063
Fe(III)	0,339
Fe(II)	0,014
Ca	4,98
Mg	5,795
Zn	0,022
K	0,009
Na	2,262
C	14,95
N	1,344
S	0,5

### II – 8 – 2 – Lixiviation acide

La présence des teneurs élevées en Cr (III) dans les boues représente un risque potentiel pour l'environnement, ce qui a amené plusieurs chercheurs à développer des méthodes pour extraire le chrome trivalent à partir de ces boues.

En ce qui concerne l'extraction du chrome trivalent contenu dans la boue par lixiviation acide, les sections suivantes discutent sommairement leurs résultats.

Les études effectuées par P. Teresa *et al.* [4] ont évalué l'efficacité d'une méthode de dissolution à l'acide sulfurique, pour la récupération du chrome à partir d'une boue issue d'un traitement physico-chimique de l'effluent des ateliers de traitements des surfaces [4]. et ils présentent les résultats obtenus lors du traitement d'une boue qui consiste à une lixiviation à l'acide sulfurique à pH = 1 suivi d'une oxydation avec NaOH à pH = 10, la concentration du Cr (VI) est déterminée à l'aide du spectrophotomètre UV – visible.

Divers travaux ont démontré que le chrome présent dans les boues issues des ateliers de traitement des surfaces (sous forme d'hydroxyde insoluble) peut être récupéré.

Une boue de station d'un atelier de chromage a fait l'objet de cette étude sur des boues provenant d'une étape de prétraitement dans une ligne de production des plaques en aluminium revêtu, afin de déterminer l'effet des facteurs sur l'extraction et la récupération du chrome (III) en utilisant des acides tels que : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

L'acide chlorhydrique (HCl) a été utilisé comme agent d'extraction vu son faible coût, avec les caractéristiques suivantes :

- la pureté de 25,8 %.
- la densité : 1,13 g/ml
- Zn : 0,02 mg/L , Cr : 0,03 mg/L , Al : 0,06 mg/L.

Pour l'extraction des métaux, 5 ml de HCl a été ajouté à un résidu d'échantillon pesant environ 1g, qui a ensuite été agité à 150 tr/min.

Afin de trouver les conditions d'extraction améliorées, l'influence de la concentration en acide et le temps de contact ont été évaluées [4].

G. Macchi *et al*, [16] Ont obtenu un recouvrement de 90% en utilisant l'acide sulfurique concentré pendant 24hr, compte tenu de ces résultats comme point de départ ,d'autre chercheurs ont utilisé l'acide chlorhydrique (au lieu de l'acide sulfurique plus cher) qui a été fixé à trois différents concentrations : 60, 80 et 100%, ces expériences ont conduit a une récupération dans la gamme de 89,9 à 99,6%.

En vue de réduire les coûts de traitements, des durées de contact plus court ont été essayées, la récupération du chrome dans ces expériences était élevée (de 87,5 à 99,7%) [4].

Dans les dernières tendances, la concentration en acide a été réduite à 10%, et le temps de contact a varié de 10 à 30min. Ces concentrations ont donné une récupération de 55.5 à 61,8% [4].

Ces quantités relativement faibles peuvent s'expliquer par la faible solubilité de Cr (III) dans l'eau [4].

Les études effectuées par S.Shen *et al*, [17] ont évalué l'efficacité d'une méthode de dissolution à l'aide de l'acide sulfurique avec un rendement d'extraction de 90% du chrome trivalent contenu dans les boues de tannerie et ils ont démontré qu'un temps optimum de 2h, une température de 25°C et un rapport (boue/lixiviant) = 78,5 g/l.

Une comparaison entre le type des acides (minéraux ou organiques) utilisés pour l'extraction du chrome trivalent à partir des boues à fait l'objet d'une étude effectuée par S.E.Gaber [18]. Les résultats indiquent qu'un maximum de lixiviation à été obtenu en utilisant des acides minéraux tel que : l'acide chlorhydrique avec un rendement de 88% pendant une

heure de contact, tandis que l'utilisation des acides inorganiques tel que : l'acide citrique à donné un rendement de 90% pendant une durée plus élevée (24h).

P.C. Oliveira *et al.* [15] ont étudié la lixiviation en utilisant deux acides minéraux (HCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), les résultats ont montré que l'efficacité de lixiviation par l'acide sulfurique est généralement inférieur à celle de l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions, ceci est probablement du à la formation de sulfate de calcium (un composé moins soluble) dans le cas de l'utilisation de l'acide sulfurique.

### II – 8 – 3 – Lixiviation alcaline

Les études relatives à l'extraction du chrome trivalent en utilisant des solutions alcalines sont discutées dans les sections suivantes :

D'après H. Jiang *et al.* [19] Le peroxyde d'hydrogène et le persulfate peuvent oxyder le chrome trivalent en chrome hexavalent en solution alcaline. et ils ont montré que le peroxyde d'hydrogène à une forte tendance de se décomposer et générer des produits gazeux sous conditions alcaline. Dans cette même étude l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent par l'hypochlorite, (un autre oxydant qui à une très large application dans le domaine de traitement des eaux) à été également étudiée.

H. Jiang [19] à évalué une comparaison entre l'oxydation avec l'hypochlorite et le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline, cette étude à révélé que l'oxydation par l'hypochlorite est plus lente par rapport à l'oxydation par le peroxyde d'hydrogène dans les mêmes conditions.

L'étude présentée par G. Matthew *et al.* [20] à montré que l'hypochlorite de calcium est fréquemment l'oxydant le plus utilisé pour l'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent en solution alcaline avec un rendement d'extraction de 85% et une durée de 30 min et un chauffage à 50°C.

Comme le chrome n'est pas le seul métal présent dans les boues, plusieurs agents oxydants ont été utilisé pou oxyder le Cr (III) en Cr (VI).

Dans la série des acides minéraux, plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de différents facteurs sur la récupération du chrome (III), à partir de la boue issue du traitement d'eaux usées d'un atelier du chromage des plaques en aluminium [4].

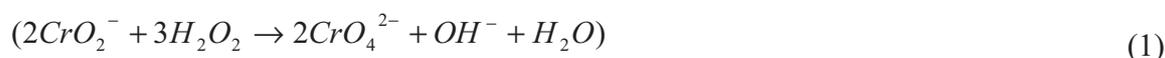
G. Matthew *et al.* [20] ont utilisé l'hypochlorite de sodium, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène pour oxyder le chrome dans les boues de galvanoplastie, et il a trouvé d'après cette étude que même avec un excès d'hypochlorite de sodium, l'oxydation du chrome est besoin d'un milieu dont le pH= 10, la température est de 50°C et une agitation pendant 1h,

pas plus de 85% de chrome a été récupéré et il nous a attiré l'attention sur les effets indésirables de l'hypochlorite de sodium sur l'être humain et son environnement[4].

Ces auteurs ont obtenu seulement 67% de récupération de chrome en utilisant l'ozone (un oxydant plus fort que l'hypochlorite de sodium, avec un coût de production élevé). Concluant ainsi que l'utilisation d'oxydant fort ne conduit pas forcément a une récupération élevée de chrome.

Le peroxyde d'hydrogène a été utilisé à 30% en raison de sa cinétique rapide par rapport a l'oxygène et parce qu'il se décompose en oxygène et l'eau qui ne sont pas dommageables à l'environnement [4].

Le Cr (III) a été oxydé en Cr (VI) en utilisant le peroxyde d'hydrogène à 30% selon :



La meilleure récupération était : 92% avec les conditions suivantes :

- un temps de contact de 40 min
- la température : 60°C.
- la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de 1,4 mol/l [4].

Une étude effectuée par le centre d'expertise et d'analyse environnementale du Québec [21] concernant l'extraction du chrome trivalent contenu dans les boues en utilisant le mélange extractive (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaOH) avec les conditions suivantes :

- un temps d'agitation de 60 min
- la température : 60°C.
- le rapport (boue/solution extractive) = 2g/40 ml.
- pH entre 7 et 8 [20].

#### II – 8 – 4 - Valorisation de la boue

Plusieurs industries, telles que les tanneries, la métallurgie, de traitement de surface...etc., produisent des quantités significatives de déchets liquides riches en élément chrome sous sa forme de Cr(VI)

En ce qui concerne la valorisation de la boue et les travaux réalisés pour éliminer le chrome hexavalent contenu dans les effluents industriels, les sections suivantes discutent sommairement les résultats obtenus.

A. Rajendran *et al.* [22] ont évalué l'efficacité d'une méthode de valorisation des effluents de tannerie en utilisant les coquilles d'œufs comme adsorbant. Les résultats indiquent que le maximum d'adsorption est atteint avec un pH de 9 et un rapport de 250mg /20ml du chrome.

Dans le même objectif, S. Bellu [23] a étudié l'élimination du chrome hexavalent contenu dans les effluents liquides industrielles en utilisant les grains de maïs comme adsorbant avec un pH optimum de 0,84 et il a démontré que le processus d'adsorption est bien simulé en utilisant le modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption de 7,1 mg/g à 20°C.

Un traitement des boues par des plantes à été effectué par K. Selvarag [24] afin d'améliorer sa capacité d'adsorption du chrome contenu dans les solutions aqueuses, l'effet du temps et du pH sur l'efficacité d'élimination à été évaluée, les résultats indiquent que le taux d'adsorption augmente avec la concentration du chrome hexavalent en solution et qu'une durée de 105 min est suffisante pour atteindre l'équilibre.

L. Perrin *et al.* [14] ont choisi les boues d'hydroxydes comme adsorbant afin de piéger le chrome hexavalent contenu dans les solutions aqueuses, ils ont montré que ces boues ont de grandes capacités d'adsorption (jusqu'à 95% après 20 min de mise en contact).

La valorisation des déchets industrielles (dans notre cas : boues) en tant que matière première ou secondaire à fait l'objet d'une étude réalisée par A. Andreola [25] concernant la valorisation d'hydroxyde du chrome trivalent en tant que précurseur de pigments céramiques, d'où la valorisation de la boue en tant que matière première capable de colorer un matériau céramiques.

Dans le même objectif, C.A Luz *et al.* [26] ont utilisé les boues galvaniques en tant que matière première dans la fabrication du ciment avec un rapport de 25%.

L'étude réalisée par A. Iddou *et al.*, [27] traite l'élimination de cette espèce chimique très toxique. Les expériences ont été effectuées en « batch » sous agitation et le matériau utilisé est une boue de station d'épuration biologique après épandage. Plusieurs facteurs physico-chimiques jouent un rôle dans l'efficacité de l'élimination de l'espèce étudiée sur le support choisi.

## II – 9 – Conclusion

Dans ce chapitre nous avons sélectionné quelques articles de façon à obtenir des informations générales concernant les travaux effectués sur les boues industrielles. Tous ces travaux ont indiqué une possibilité de valorisation de cette boue en utilisant différents procédés.

*Partie expérimentale*

### *Chapitre III : Méthodes et matériels utilisés*

### III – 1 – Introduction

Dans ce chapitre, les différentes méthodes suivies pour la caractérisation de la boue issue du procédé d'électrodéposition ainsi que la technique d'extraction et dosage du chrome qui ont été conduites, suivies par la valorisation de cette boue en tant qu'adsorbant du chrome hexavalent sont exposées en détail.

### III – 2 – Caractérisation de la boue

Les références [4],[5],[6] proposent l'évaluation de la composition physico-chimique de la boue avant d'examiner les éventuels traitements tels que : l'élimination du chrome.

#### a - Répartition granulométrique

L'analyse granulométrique d'un sol consiste à déterminer la proportion des diverses classes de grosseur des particules, l'exactitude de la méthode dépend de la nature du sol et, plus précisément, de la forme géométrique des particules et du pourcentage des matières organiques qu'elles renferment [28].

L'étude granulométrique des particules permet de déterminer la surface spécifique ( $m^2/g$ ) du sol, ce qui permet d'estimer sa capacité d'adsorption des métaux et des substances organiques. Elle permet aussi d'estimer la quantité de matières en suspension et la quantité de matières sédimentées lorsque des travaux de dragage sont effectués [28].

#### a – 1 – Principe et théorie

Méthode par tamis : Une portion d'échantillon est séchée et séparée par vibration sur une série de tamis superposés. Par la suite, le contenu de chaque tamis est pesé et la fraction d'échantillon recueillie par tamis est rapportée sur la quantité d'échantillon totale [28].

Pour la détermination de la répartition granulométrique de la boue, nous avons broyé la boue à l'aide d'un mortier puis nous avons utilisé une colonne de tamis ayant des diamètres qui varient de 0,5 à 0,02 mm.

#### a – 2 – Prélèvement et conservation

J'ai prélevé un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre, et j'ai lui conservé à l'obscurité à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois [28].

**b - Détermination de la matière sèche et de la teneur en eau**

La boue est essentiellement constituée d'eau et de matières sèches (notées MS).

Le pourcentage d'eau représente l'humidité ; le pourcentage de matières sèches correspond à la siccité [29].

$$\begin{aligned} \text{BOUE} &= \text{EAU} + \text{MATIERES SECHES} \\ 100 \% &= \text{HUMIDITE} (\%) + \text{SICCITE} (\%) \end{aligned}$$

Ainsi une boue à 10 % de siccité présente une humidité de 90 %.

Considérons une boue à 10 g/l de MS. Par approximation, on suppose qu'un litre de boue pèse 1000 grammes

$$\frac{10g}{l} = \frac{10g}{1000g}$$

Soit en %

$$\frac{10g}{1000g} \times 100 = 1\%$$

Une boue à 10 g/l de MS correspond à une siccité de 1 %. Plus la boue est concentrée et plus la siccité augmente [29].

Afin de déterminer la teneur en matière sèche de la boue, on met une masse  $m$  de boue dans l'étuve à 105 °C pendant 24 h, ensuite on la pèse juste à la sortie de l'étuve, La masse ainsi pesée sera notée  $m_1$ .

Le taux de la matière sèche est appelée également la siccité est calculé comme suit ; équation 1

$$T_s = (m_1/m) \times 100 \quad (1)$$

Avec :

$m_1$  : la masse de boue humide.

$m$  : la masse de boue sèche.

Le pourcentage d'eau dans la boue est appelée le taux d'humidité elle est calculée comme suit ; équation 2.

$$T_h = (m - m_1) / m \times 100 \quad (2)$$

La boue est notée liquide si la siccité varie de 0 à 10%, boue pâteuse ; siccité de 12 à 25%, boue solide ; siccité supérieure à 25%, boue sèche ; siccité supérieure à 85%

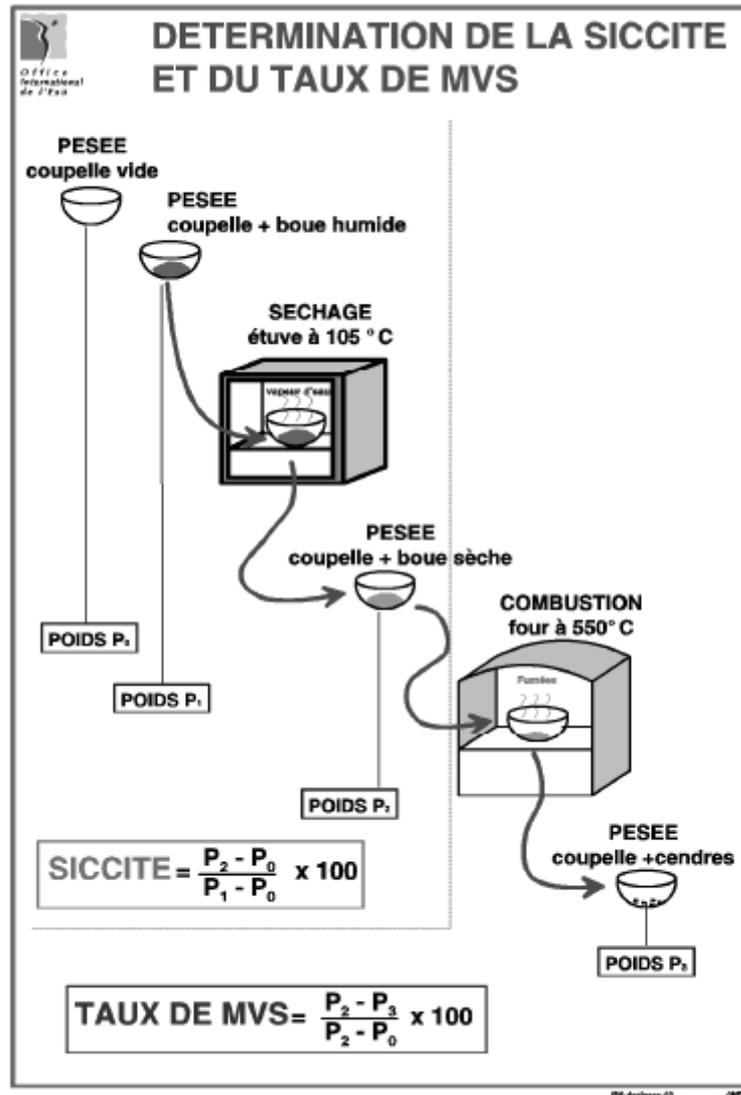
### **c – Le taux de MVS**

Les matières sèches (MS) sont composées de matières minérales (MM) et des matières organiques appelées matières volatiles sèches (MVS).

$$MS = MVS + MM$$

La concentration des MVS est généralement exprimée en pourcentage par rapport aux MS : on parle alors de taux de MVS.

Le contrôle de ce paramètre permet de suivre la stabilité de la boue [15].



**Figure III - 1:** la détermination de la siccité et du taux de MVS [29]

#### d – Consistance de la boue

La consistance de la boue est un critère essentiel dès lors que l'on parle de : stockage, Homogénéisation, manutention, enfouissement...

La consistance de la boue est liée à son état physique [29].

Quatre états physiques sont généralement définis en tenant compte de la siccité :

- \* boue liquide pour une siccité de 0 à 10 %
- \* boue pâteuse pour une siccité de 12 à 25 %
- \* boue solide pour une siccité supérieure à 25 %
- \* boue sèche pour une siccité supérieure à 85 %

**e – Détermination de la densité**

Pour la caractérisation de la boue, nous avons mesuré deux types de densité : densité apparente et densité absolue.

**e – 1 – La densité apparente**

Un récipient cylindrique a d'abord été pesé à vide, sa masse est notée  $M$ . puis, à l'aide d'un entonnoir placé au-dessus du centre du récipient, la boue est versée dans le récipient jusqu'à débordement. Le surplus de boue est ensuite arasé avec une règle [29]. À la fin le récipient plein est pesé, cette masse sera notée,  $M'$ ; (Figure III – 2), le volume du récipient étant calculé, la densité apparente de la boue sera déterminée en utilisant l'équation (4).

$$\text{Densité apparente} = (M' - M)/2\pi rL \quad (4)$$

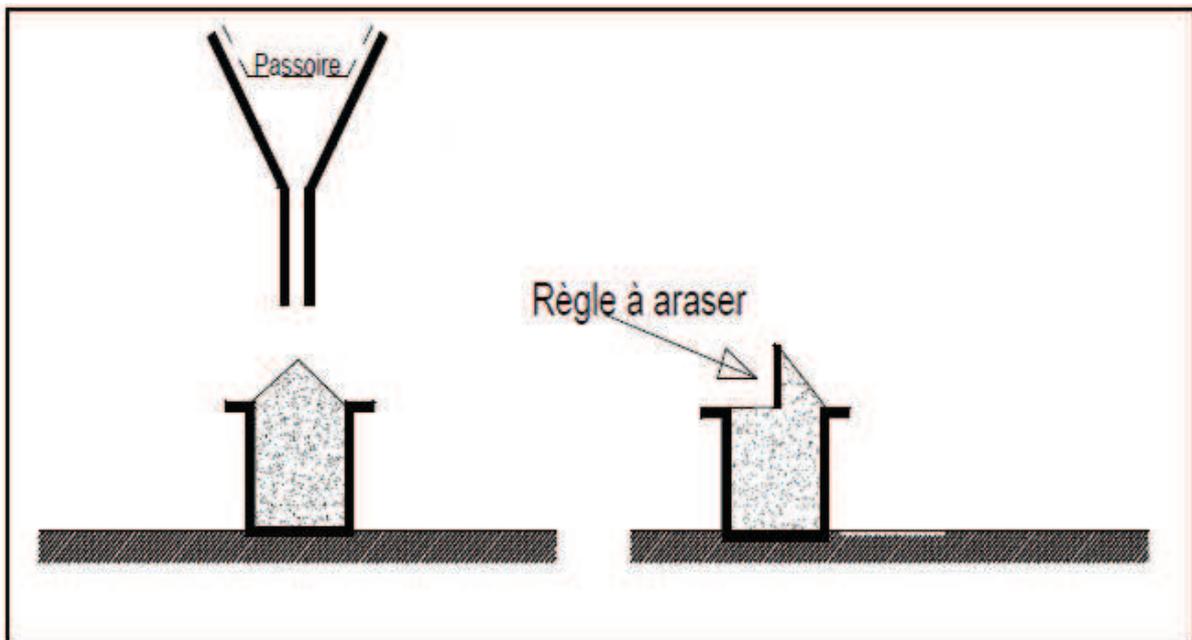
Avec ;

$r$  : Rayon du récipient

$M$  : masse du récipient cylindrique vide

$L$  : La hauteur du récipient.

$M'$  :masse du récipient + la boue.



**Figure III – 2** : Détermination de la densité apparente

**e – 2 – La densité absolue**

Pour déterminer la densité absolue de la boue, on pèse une fiole de 50 ml avec son bouchon, après on y ajoute 15 à 20 g de boue dont le diamètre est inférieur à 0,2 mm et de

l'eau distillée jusqu'à la moitié de la fiole. On laisse bouillir pendant 15 min pour faire échapper les gaz emprisonnés dans les pores. On remplit entièrement la fiole avec de l'eau distillée et on pèse à nouveau (Figure. III – 3). À la fin, on vide complètement la fiole et on la remplit d'eau distillée sans boue pour effectuer une nouvelle pesée [8]. La densité absolue est calculée selon l'équation suivante :

$$D = (g1 - g0) / [(g1 - g0) - (g2 - g1)] \quad (5)$$

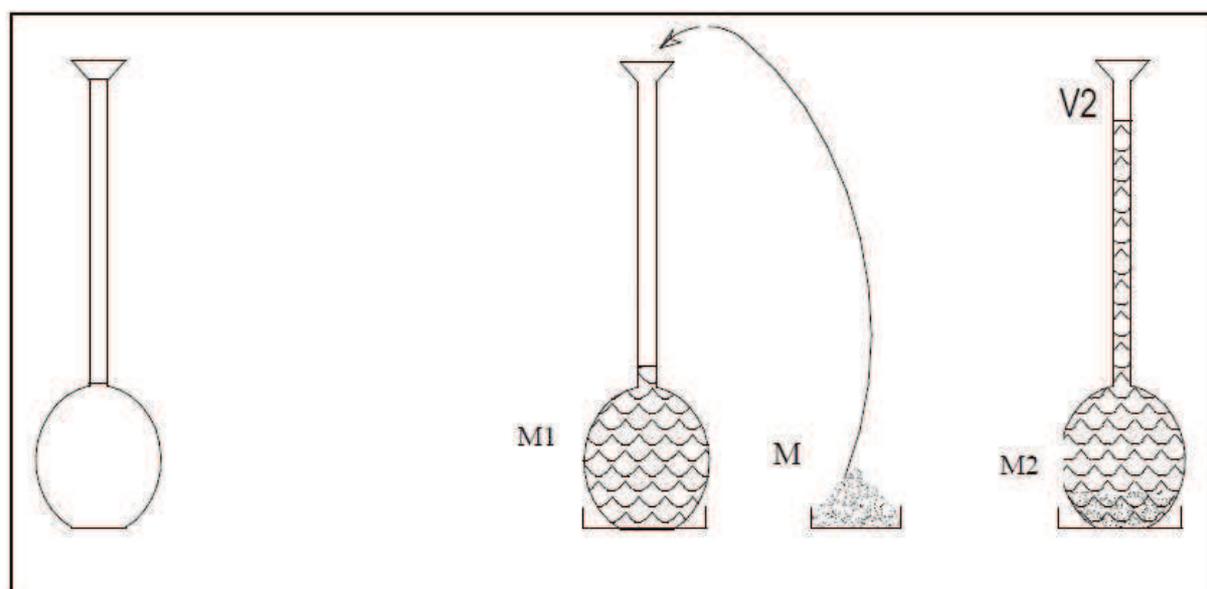
Avec ;

$g_0$  = poids de la fiole vide + son bouchon.

$g_1$  = poids de la fiole + son bouchon + la boue.

$g_2$  = poids de la fiole + son bouchon + boue + eau distillée.

$g_3$  = poids de la fiole + son bouchon + eau distillée.



**Figure III - 3 :** détermination de la densité absolue de la boue [8]

#### **f – Détermination du pH, potentiel, et la conductivité électrique**

Les mesures du pH et du potentiel sont effectuées à l'aide d'un pH-mètre de marque Mettler Toledo, à 25 °C après dilution de la boue dans de l'eau distillée (1/20 g/ml).

Pour mesurer la conductivité on utilise le même rapport que précédemment sauf que, dans ce cas, on effectue cette mesure à l'aide d'un conductimètre de marque Hanna instruments [9].

### III – 3 – Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition par lixiviation

La boue issue du procédé d'électrodéposition du chrome se présente sous forme d'agrégats de différentes dimensions. Elle nous a été procurée par le complexe de pelles et grues de Constantine. Elle a été transportée dans une boîte en plastique et stockée dans un endroit tempéré à l'abri de l'air jusqu'à son utilisation

Parmi les méthodes d'extraction utilisées : la lixiviation

La lixiviation est une opération de dissolution des métaux valorisables en vu de leur récupération ultérieure. Elle consiste cependant à la mise en contact d'une phase solide (minerais, concentré, sol, boue, etc.) et une phase liquide (réactifs).

Le choix des agents lixivians dépend de plusieurs facteurs dont la nature, la forme chimique dans laquelle se trouve le métal, la physico-chimie des matériaux, le coût des réactifs, etc. L'acide sulfurique est le plus couramment utilisé vu son faible coût par rapport à d'autres acides [9].

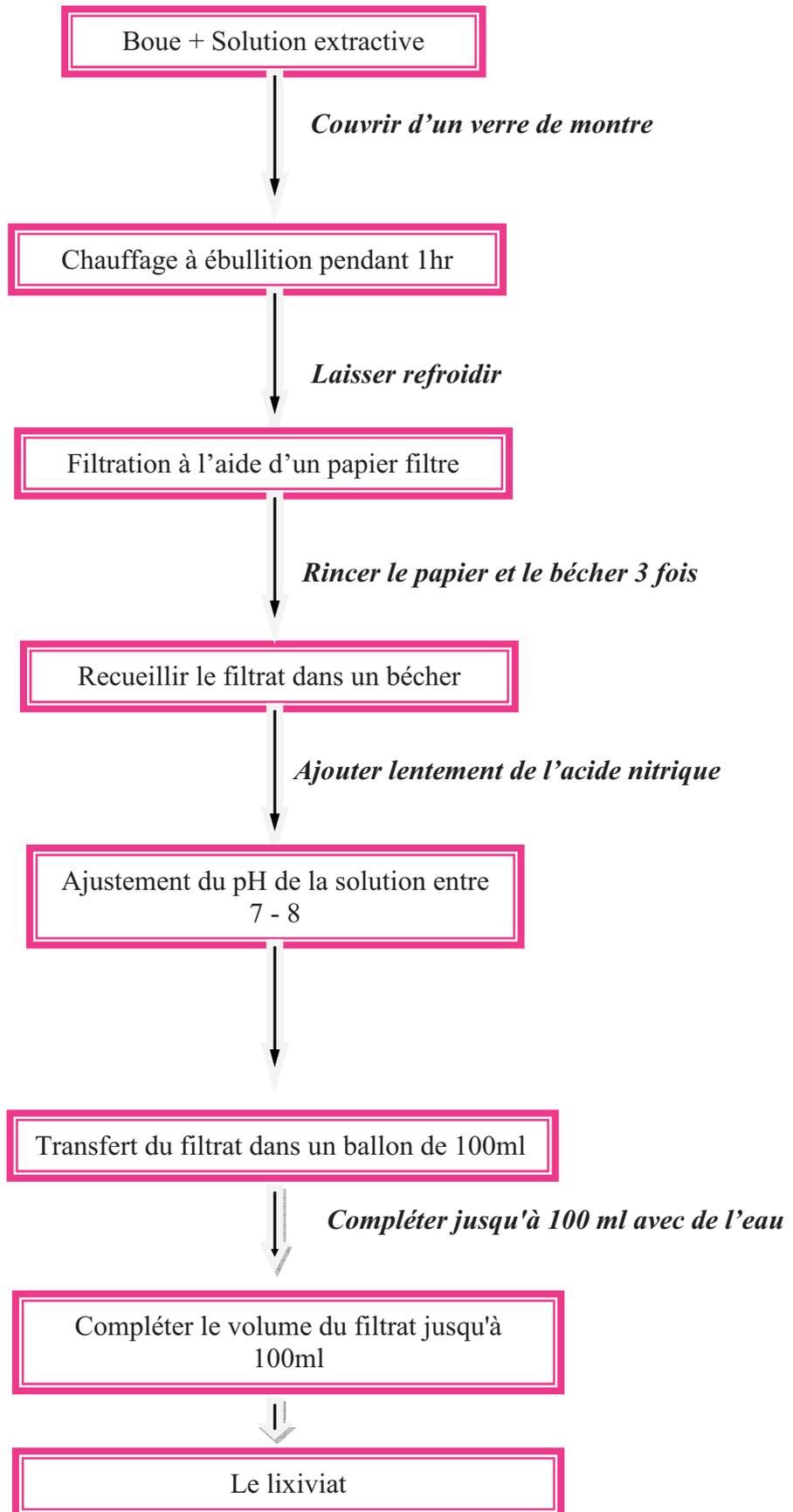
Plusieurs facteurs doivent être considérés et qui influent sur la solubilité des métaux :

- La granulométrie,
- Temps de contact,
- Concentration du lixiviant,
- Le lixiviant,
- Le rapport : masse de la boue/volume du lixiviant,
- La température.

Selon la solution lixiviane, nous distinguons plusieurs types de lixiviations : lixiviation acide, lixiviation alcaline

#### III – 3 – 1 – Lixiviation alcaline

L'extraction du chrome a suivi plusieurs étapes, figure III – 4



**Figure III – 4 :** Les étapes d'extraction du chrome par lixiviation alcaline.

### III – 3 – 1 – 1 - Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation

Différentes paramètres expérimentaux à savoir : la granulométrie, le rapport solide/liquide, la température et le temps de contact, ont été étudiés.

La solution extractive utilisée est un mélange constitué d'hydroxyde de sodium et de bicarbonate de sodium.

#### a – l'effet du temps de contact

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence du temps de contact en, pour des durées de 10 – 30 et 60 min.

**Tableau III – 1 : Protocole de l'influence du temps de contact sur la lixiviation alcaline.**

Temps de contact	10 min	30 min	60 min
Rapport	<b>1 g de boue / 20 ml de solution extractive</b>		
Granulométrie	<b>d &gt; 0,4 mm</b>		
Température	<b>T= T<sub>ébullition</sub></b>		
pH	<b>entre 7 et 8</b>		
Prélèvement avant oxydation	<b>5 ml</b>		

#### b – l'effet de rapport solide/liquide

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence du rapport (solide/liquide) en fonction du temps de contact sur la lixiviation alcaline.

**Tableau III – 2 : Protocole de l'influence du rapport (solide/liquide) sur la lixiviation alcaline.**

Rapport (masse de boue/volume de la solution extractive)	1g/20 ml	2g/20 ml	4g/20 ml
Temps	de 20 min à 60 min		
Granulométrie	d > 0,4 mm		
pH	entre 7 et 8		
Température	T= T <sub>ébullition</sub>		
Prélèvement après oxydation	5 ml		

**c – l'effet de la granulométrie**

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence de la granulométrie, en utilisant des échantillons de boue dont le diamètre varie de 0,02 à 0,4 mm

**Tableau III – 3 : Protocole de l'influence de la granulométrie sur la lixiviation alcaline.**

Diamètre (mm)	d > 0,02	d > 0,05	d > 0,2	d > 0,4
Rapport	1g de boue/ 20 ml de la solution extractive			
Granulométrie	d > 0,4 mm			
Température	T= T <sub>ébullition</sub>			
Agitation	60 min			
pH	entre 7 et 8			
Prélèvement après oxydation	5 ml			

**III – 3 – 1 – 2 – Dosage du chrome (III) dans le lixiviat****a – Oxydation du  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{6+}$** 

Le chrome trivalent ne peut pas être dosé directement, c'est pour cela qu'il a fallu d'abord l'oxydés en chrome hexavalent [4].

Vu que notre étude porte principalement sur l'élimination- récupération du chrome, nous avons donc dosé le chrome (VI) toxique des les échantillons de boues. La méthode d'analyse MA. 200 – Cr Hex 1.1 [20] est celle que nous avons adoptée pour la mesure, c'est à dire l'utilisation d'un mélange ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour l'extraction du chrome III de la boue. Le Cr (VI) a été dosé après filtration avec la méthode à la diphénylcarbazide à l'aide d'un spectrophotomètre U.V. visible (NV 202) à 540 nm.

**b – Réaction du  $\text{Cr}^{6+}$  avec la 1,5-Diphénylcarbazide**

Les solutions contenant  $\text{Cr}^{6+}$  issues de l'étape d'oxydations du permanganate de potassium sont quasiment incolore et ne donneront donc pas d'absorbance au spectrophotomètre visible, c'est pour cela qu'il a fallu complexer le chrome hexavalent avec un réactif spécifique la diphényle carbazide.

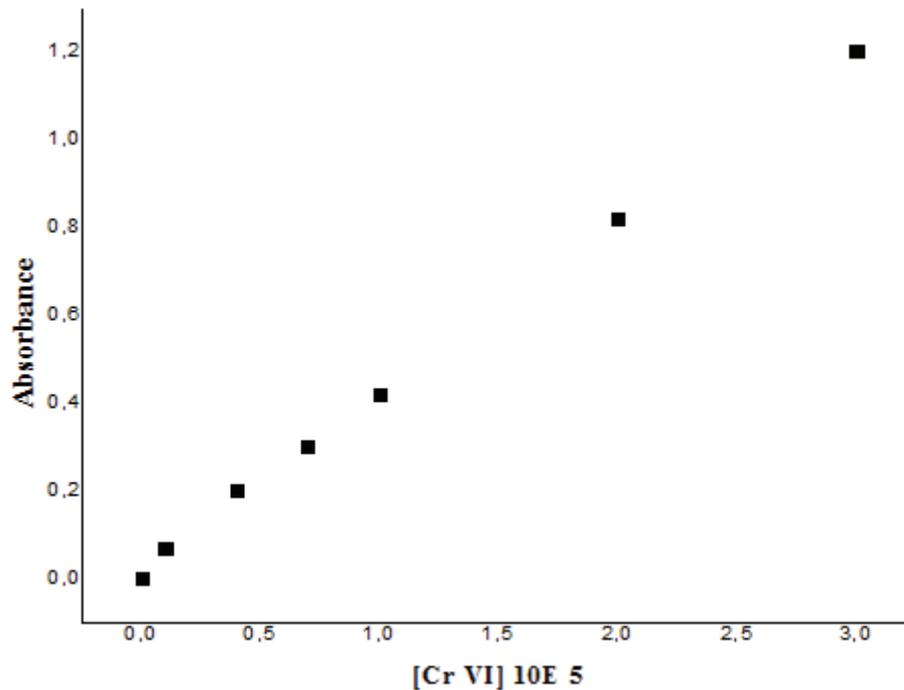
Le chrome hexavalent est mesuré par spectrophotométrie à 540 nm après dérivation post-colonne réalisée à l'aide de 1,5-diphénylcarbazide en solution acide. La dérivation consiste à faire réagir le chrome hexavalent avec la 1,5-diphénylcarbazide pour obtenir du chrome trivalent et de la diphénylcarbazone. Ces deux composés se combinent ensuite pour former un complexe de chrome trivalent / diphénylcarbazone contenant le chromogène magenta ( $\lambda = 540 \text{ nm}$ ). Le processus de réaction n'est pas totalement expliqué. Le tableau suivant comporte la composition du protocole de complexation.

**Tableau III – 4 :** La composition du protocole de complexation

Lixiviat	5 ml
1,5-diphénylcarbazide	0,2 ml
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M	0,4 ml
Eau distillée	0,8ml
Temps de réaction	Au-delà de 10 min

**c – Etablissement de la courbe d'étalonnage**

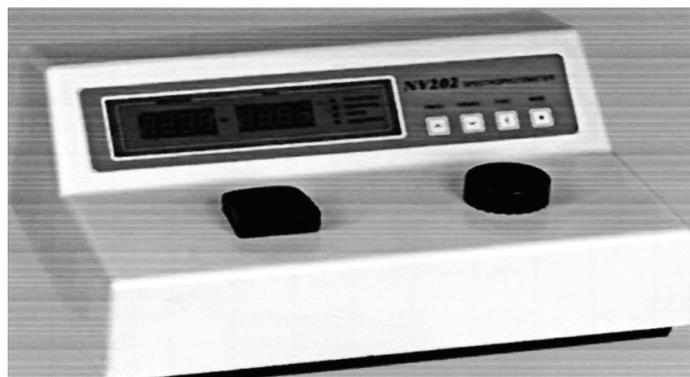
Avant d'effectuer le dosage des solutions issues de la lixiviation de la boue contenant le chrome hexavalent, nous avons effectué des mesures de l'absorbance de solutions préparées à partir du bichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) à diverses concentrations. On trace la droite passant au plus près d'un maximum de points, figure VI - 5.



**Figure III - 5 :** La courbe d'étalonnage du chrome hexavalent.

#### d - Mesure de l'absorbance au spectrophotomètre visible

Le spectrophotomètre utilisé est de type NV202 présenté par la Figure (III – 6) Il effectue des mesures d'absorbance sur un domaine allant de 300 jusqu'à 900 nm. [8]

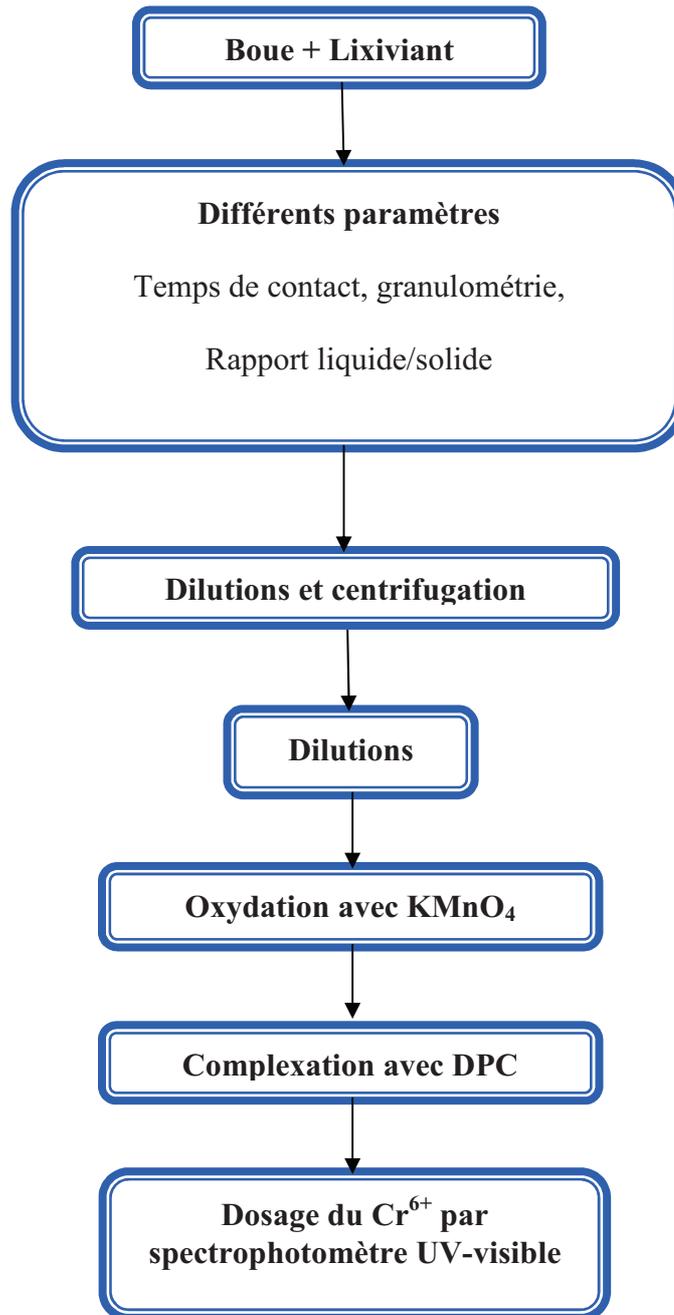


**Figure III – 6 :** Spectrophotomètre NV 202.

Pour les mesures d'absorbance de la solution, on effectue d'abord le calibrage du zéro. Dans notre cas, le zéro est effectué avec de l'eau distillée [8].

### III – 3 – 2 – la lixiviation acide

L'extraction du chrome a suivi les étapes suivantes, figure IV – 7.



**Figure III – 7** : Les étapes d'extraction et de dosage du chrome

- 1- La lixiviation avec variation des paramètres,
- 2- Dilution et séparation de la suspension à l'aide de la centrifugeuse,
- 3- Dilution puis oxydation du  $\text{Cr}^{3+}$  au  $\text{Cr}^{6+}$  au permanganate de potassium,
- 4- Complexation à la diphényle carbazide,
- 5- Dosage au spectrophotomètre visible à  $\lambda = 540$ .

### III – 3 – 2 – 1 – Séparation de la suspension

Les quantités d'acide et de boue mélangées étant très petites, la séparation au papier filtre aurait causée beaucoup de perte en lixiviat ainsi, pour séparer la suspension, les échantillons ont été dilués puis placés dans la centrifugeuse avec une vitesse de 4000 tr/min pendant un temps suffisant pour voir la séparation de la phase solide et liquide.

### III – 3 – 2 – 2 – Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation

Différentes paramètres expérimentaux à savoir : la granulométrie, le rapport solide/liquide, la température et le temps de contact, ont été étudiés.

On a choisi pour cette étude comme lixiviant : un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique.

#### a – l'effet de la concentration du lixiviant

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de la concentration du lixiviant en fonction du temps de contact, pour des durées de 10 - 30 et 60 min et des dilutions d'acide variant de 95% à 0%.

**Tableau III – 5 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la concentration du lixiviant en fonction du temps.**

Temps	10 min	30 min	60 min
Dilution du lixiviant	de 95% à 0%		
Rapport	1g de boue/20 ml d'acide		
Granulométrie	> 0,54 mm		
Température	25° C		
Dilution avant centrifugation	10%		
Centrifugation	20 min à 4000 tr/pm		
Prélèvement après oxydation	5 ml		

**b – l'effet de la granulométrie**

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence de la granulométrie, en utilisant des échantillons de boue dont le diamètre varie de 0,02 à 0,4 mm

**Tableau III – 6 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la granulométrie**

Diamètre (mm)	d > 0,02	d > 0,05	d > 0,2	d > 0,4
Rapport	1g de boue/ 20 ml d'acide			
Dilution du lixiviant	20%			
Température	25° C			
Agitation	60 min			
Dilution avant centrifugation	10%			
Centrifugation	20 min à 4000 tr/mn			
Prélèvement après oxydation	5 ml			

**c – l'effet de rapport liquide/solide**

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence du rapport liquide/solide, en utilisant des rapports de : 1g de boue/20ml d'acide, 2g/de boue/20ml d'acide et 4g de boue /20ml d'acide.

**Tableau III – 7 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du rapport.**

Rapport	1g de boue/20ml d'acide	2g de boue/20ml d'acide	4g de boue/20ml d'acide
Granulométrie	<b>d &gt;0,4 mm</b>		
Dilution de l'acide	<b>20%</b>		
Température	<b>25° C</b>		
Agitation	<b>60 min</b>		
Dilution avant centrifugation	<b>10%</b>		
Centrifugation	<b>20 min à 4000 tr/mn</b>		
Prélèvement après oxydation	<b>5 ml</b>		

**d – l'effet de la température**

Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence de la température en fonction de la concentration du lixiviant.

**Tableau III – 8 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la température.**

Température	18°C	25°C	35°C	45°C
Dilution du lixiviant	de 90% à 20%			
Rapport	1g de boue/20 ml d'acide			
Granulométrie	d >0,4 mm			
Agitation	60 min			
Dilution avant centrifugation	10%			
Centrifugation	20 min à 4000 tr/mn			
Prélèvement après oxydation	5 ml			

**e – l'effet du temps**

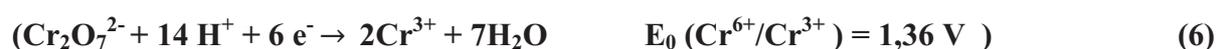
Dans le tableau ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence du temps sur la lixiviation acide.

**Tableau III – 9 : Protocole de lixiviation acide et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du temps de contact.**

Température	10 min	30 min	60 min
Dilution du lixiviant	20%		
Rapport	1g de boue/20 ml d'acide		
Granulométrie	> 0,4 mm		
Agitation	60 min		
Dilution avant centrifugation	10%		
Centrifugation	20 min à 4000 tr/mn		
Prélèvement après oxydation	5 ml		

**III – 3 – 2 – 3 – Dosage du chrome (III) dans le lixiviat****a) Oxydation du  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{6+}$** 

Le chrome trivalent ne peut pas être dosé directement, c'est pour cela qu'il a fallu d'abord l'oxydé en chrome hexavalent. Aussi, nous oxydons le  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{6+}$  avec  $\text{KMnO}_4$  puis, à l'aide d'un spectrophotomètre visible, nous déterminons la concentration du  $\text{Cr}^{6+}$  oxydé en utilisant une courbe d'étalonnage  $\text{Cr}^{6+}$  tracée préalablement au laboratoire avec diverses concentrations.



La difficulté rencontrée au cours de cette étape concerne la lenteur de la réaction ainsi que la difficulté de voir la zone de virage, ceci est dû au fait que les potentiels standard des deux couples oxydo-réducteurs sont assez proches. Le suivi de l'oxydation par potentiométrie n'est ainsi pas possible car le saut de potentiel n'est pas clair.

**b – Complexation du chrome hexavalent**

Les solutions contenant  $\text{Cr}^{6+}$  issues de l'étape d'oxydations du permanganate de potassium sont quasiment incolores et ne donneront donc pas d'absorbance au spectrophotomètre visible, c'est pour cela qu'il a fallu complexer le chrome hexavalent avec un réactif spécifique la diphénylcarbazine.

Le chrome hexavalent est mesuré par spectrophotométrie à 540 nm après dérivation post-colonne réalisée à l'aide de 1,5-diphénylcarbazine en solution acide. La dérivation consiste à faire réagir le chrome hexavalent avec la 1,5-diphénylcarbazine pour obtenir du chrome trivalent et de la diphénylcarbazine. Ces deux composés se combinent ensuite pour former un complexe de chrome trivalent / diphénylcarbazine contenant le chromogène magenta ( $\lambda = 540$  nm). Le processus de réaction n'est pas totalement expliqué. Le tableau suivant comporte le résumé du protocole de complexation [30].

### III – 4 – Spectrophotométrie UV - Visible

#### III – 4 – 1 – Principe

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en termes d'interférences spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable dans l'industrie pour des mesures précises et fiables.

Il a donc fallu améliorer le processus : lampes xénon-flash, réseaux holographiques à champ plan, etc., mais surtout un traitement multivariable des données (chimométrie).

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert:

$$\text{Absorbance} = \log (I^{\circ} / I)$$

D'où  $I^{\circ}$  est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et  $I$  celle en sortie d'échantillon [5].

#### III – 4 – 2 – Applications

- Métaux dosés :  $\text{Cr}^{6+}$  complexé avec le DPC (1,5- diphénylcarbazine en solution acide ;  $\text{Fe}^{3+}$  directement;  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc. complexés avec le PAR (pyridylazoresorcinol) ; somme des métaux lourds.
- Gamme de mesure : 0,05 à 10 mg/l
- Temps de réponse : 3 minutes minimum (fréquence des analyses réglable)
- Limite de détection : de 0,015 à 0,1 mg/l
- Incertitude relative : 10 % pour trois métaux dosés simultanément [5].

#### III – 4 – 3 – Limites

- La loi de Beer -Lambert est de dynamique limitée : il faut donc jouer sur des dilutions par exemple.
- Il faut réaliser un étalonnage soigné : la concentration des étalons doit couvrir la gamme des concentrations des échantillons qui seront mesurés, et le nombre d'étalons est lié au nombre de constituants à doser.
- Echantillonnage : l'échantillon doit être représentatif et débarrassé des MES et bulles éventuelles [5].

#### III – 4 – 4 – Avantages

- Technique simple et robuste.
- Rapidité : 20 spectres par seconde.

- Auto surveillance de l'analyseur : contrôle permanent des paramètres qui peuvent influencer la mesure.
- Invalidation des résultats erronés.
- Mesure en ligne, possibilité de doser plusieurs métaux simultanément [5].

### III – 5 – Valorisation de la boue issue du procédé d'électrodéposition

Le but de cette partie est d'étudier l'adsorption du chrome (VI) choisi comme métal lourd toxique par la boue issue du chromage.

Pour cela, dans un premier temps : on a commencé par des essais à l'échelle laboratoire qui consistent à tester la capacité d'adsorption de ces boues vis-à-vis des solutions à base de bichromate de potassium.

Différentes paramètres expérimentaux (La concentration du polluant "Cr<sup>6+</sup>", la masse de la boue, le temps de mise en contact) ont été étudiés.

La concentration du chrome hexavalent est déterminée par spectroscopie UV- visible à 540 nm après détermination préalable de la courbe d'étalonnage.

#### III – 5 – 1 – Etude de l'adsorption du Cr (VI) sur la boue

La boue utilisée dans ces expériences : c'est celle issue de l'atelier de chromage d'Ain Smara de Constantine

Une première série d'échantillons est préparée en mettant en équilibre une masse de boue avec un volume V d'une solution de bichromate de potassium de concentration connue. Après réaction, la suspension est filtrée sur un papier filtre, la quantité du Cr (VI) fixé sur la boue est calculée par la méthode des restes :

$$[\text{Cr (VI)}]_{\text{fixée}} = [\text{Cr (VI)}]_{\text{initiale}} - [\text{Cr (VI)}]_{\text{solution}}$$

L'influence du temps de réaction, de la masse de la boue, et de la concentration initiale du chrome (VI) sur l'adsorption sont examinés [5].

La concentration du chrome hexavalent est déterminée par spectroscopie UV visible à 540 nm après détermination préalable de la courbe d'étalonnage.

La concentration du chrome hexavalent dans les échantillons est déterminée à l'aide de cette courbe.

### III – 5 – 1 – 1 – La préparation des solutions étalons

A titre d'exemple, pour une solution de 20 mg/l de bichromate de potassium, les étapes sont les suivantes :

- Peser précisément environ 2g de bichromate de potassium (séché au préalable à 105°C pendant 2heures). Dissoudre dans 80 ml d'eau et compléter à 100ml avec de l'eau. Puis dans un tube de verre de 16 × 125 mm, ajouter 5,00 ml de la solution de 20mg/l de bichromate de potassium, 4,00 ml d'acide sulfurique (2,0 N), 0,20 ml de la solution de diphénylcarbazide et 0,80 ml d'eau.
- J'ai vissé les bouchons sur les tubes en les inversant quelques fois. Puis j'ai nettoyé et bien essuyer l'extérieur des tubes.
- J'ai attendu entre 5 et 10 minutes pour le développement de la couleur, et enfin j'ai mesuré la transmittance à 540 nm.

Le même protocole sera répété pour des solutions de 30- 40 -50- 60 mg/l  
-tracer la courbe d'étalonnage [17].

### III – 5 – 1 – 2 – La détermination des conditions optimales

#### a – L'effet du temps de mise en contact

Afin de déterminer l'influence du temps sur la capacité d'adsorption de la boue, l'expérience suivante a été réalisée :

1g de boue de diamètre >0.5mm est mis en suspension dans un bêcher contenant un volume de 25 ml d'une solution de bichromate de potassium de 40 mg/l, le système est fermé sous agitation magnétique à 300tr/min à température ambiante pendant une durée comprise entre 10 à 60 min.

Le solide est séparé du liquide à l'aide d'un papier filtre, ensuite dans un tube de verre de 16 × 125 mm, on ajoute 5,00 ml du filtrat, 4,00 ml d'acide sulfurique 2,0 N, 0,20 ml de la solution de diphényle-carbazide et 0,80 ml d'eau.

Finalement le contenu du tube est analysé par spectroscopie UV visible à 540 nm. et la concentration du chrome hexavalent dans ces échantillons, est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage.

**b - L'effet de la masse de la boue mise en contact**

Afin d'évaluer l'influence de la masse de boue sur la capacité d'adsorption de la boue, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des masses de boues variant entre 0,5 – 0,7 – 1,0 et 1, 2g, de diamètre >0.5mm, mises en suspension dans un volume de 25 ml d'une solution de bichromate de potassium à 40mg/l, le système est fermé sous agitation magnétique à 300tr/min à température ambiante pendant 20min.

Le solide est séparé du liquide à l'aide d'un papier filtre, ensuite dans un tube de verre de 16 × 125 mm, on ajoute 5,00 ml du filtrat, 4,00 ml d'acide sulfurique 2,0 N, 0,20 ml de la solution de diphényle-carbazide et 0,80 ml d'eau.

Finalement le contenu du tube est analysé par spectroscopie UV visible à 540 nm. et la concentration du chrome hexavalent dans ces échantillons, est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage.

**c - L'effet du tamisage sur le rendement d'élimination du  $\text{Cr}^{6+}$  en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat**

Afin de déterminer l'influence du tamisage sur le pourcentage du  $\text{Cr}^{6+}$  éliminé, l'expérience suivante a été réalisée :

Une masse de 0,5g de boue tamisée est mis en suspension des béchers contenant un volume de 25 ml d'une solution de bichromate de potassium d'une concentration variant de 15 - 30- 50 - 70 et 100 mg/l, le système est fermé sous agitation magnétique à 300tr/min à température ambiante pendant 20 min.

Le solide est séparé du liquide à l'aide d'un papier filtre, ensuite dans un tube de verre de 16 × 125 mm, on ajoute 5,00 ml du filtrat, 4,00 ml d'acide sulfurique 2,0 N, 0,20 ml de la solution de diphényle-carbazide et 0,80 ml d'eau.

Finalement le contenu du tube est analysé par spectroscopie UV visible à 540 nm. et la concentration du chrome hexavalent dans ces échantillons, est déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage.

La même expérience est répétée pour 0,5 g de boue non tamisée.

*Chapitre IV : Caractérisation et mise en solution de la boue*

### IV – 1 – Introduction

Dans ce chapitre sont regroupés les résultats expérimentaux. Les premiers concernent la caractérisation de la boue issue du procédé de chromage. Les seconds sont en rapport avec le processus de lixiviation et l’optimisation des paramètres d’extraction du chrome de cette boue.

### IV – 2 – Caractérisation physico-chimique de la boue

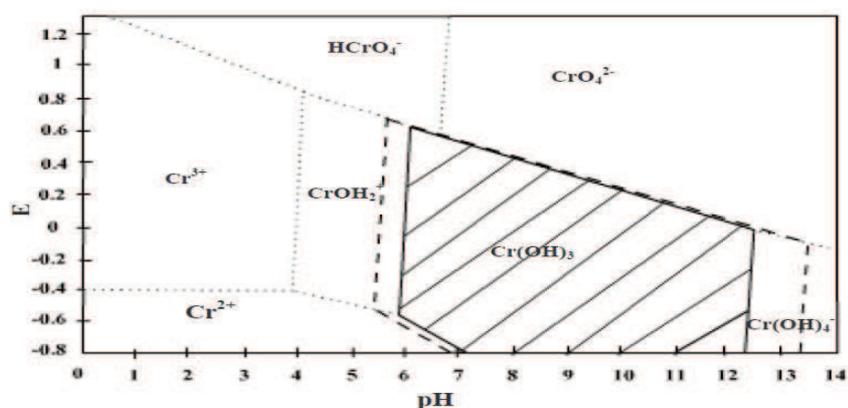
Les valeurs du potentiel, pH, conductivité, densité et taux d’humidité et matière sèche sont regroupés dans le tableau V – 1.

**Tableau IV – 1 :** Résultats des caractéristiques physiques

Paramètres	Résultats	Valeur trouvée dans la littérature
Taux d'humidité	18,2%	48% <sup>[9]</sup>
Taux de matière sèche	81,8%	75% <sup>[32]</sup>
Densité absolue	1,54	-
Potentiel	20 mV	89.5 mV/ECS
Conductivité (à 25°C)	1508 $\mu\text{s}/\text{cm}$	2,54 $\text{ds}/\text{m}$ <sup>[32]</sup>
pH	7,05	7,25

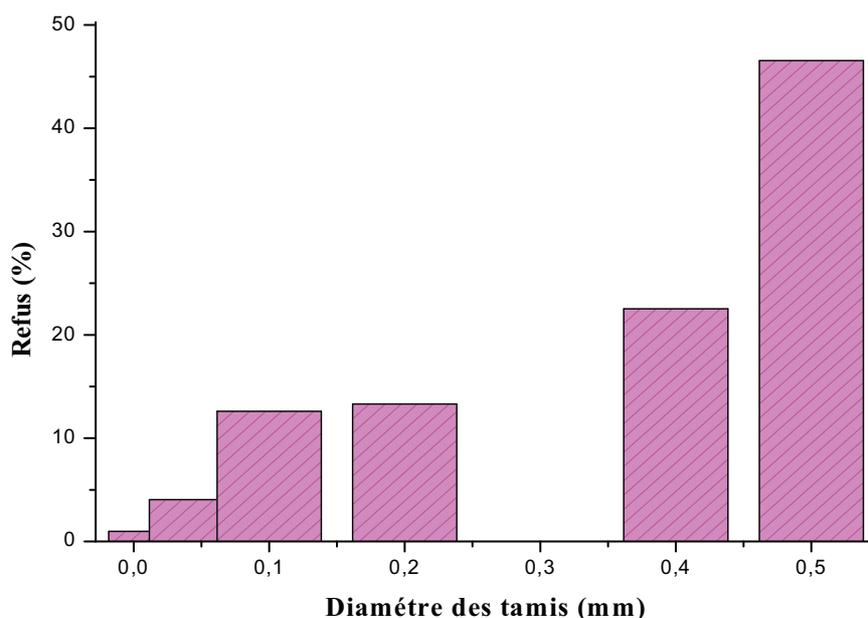
On remarque que la boue issue du procédé d’électrodéposition à une valeur de matière sèche (siccité>25%), donc elle peut être qualifiée à une boue solide.

D’après la valeur du pH, et si on se réfère au diagramme de Pourbaix [5], figure V – 1, on confirme que le chrome dans la boue se trouve sous la forme  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .



**Figure IV - 1 :** Diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Nous avons également déterminé la répartition granulométrique de cette boue comme suit : Après broyage de la boue, nous avons pesé cette quantité et l'avons mit dans une colonne de tamis avec une vibration manuelle, après nous avons pesé chaque refus par rapport à son tamis, les résultats sont regroupés dans la figure IV – 2.



**Figure IV – 2 :** Répartition granulométrique de la boue.

D'après la figure (IV – 2), on remarque que le plus grand pourcentage du refus possède un diamètre situé entre 0,4 et 0,5 mm, ce résultat nous a permis de conclure que la plus grande fraction de boue possède une granulométrie grossière.

### **IV – 3 – Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition par lixiviation alcaline**

#### **IV – 3 – 1– Influence du temps**

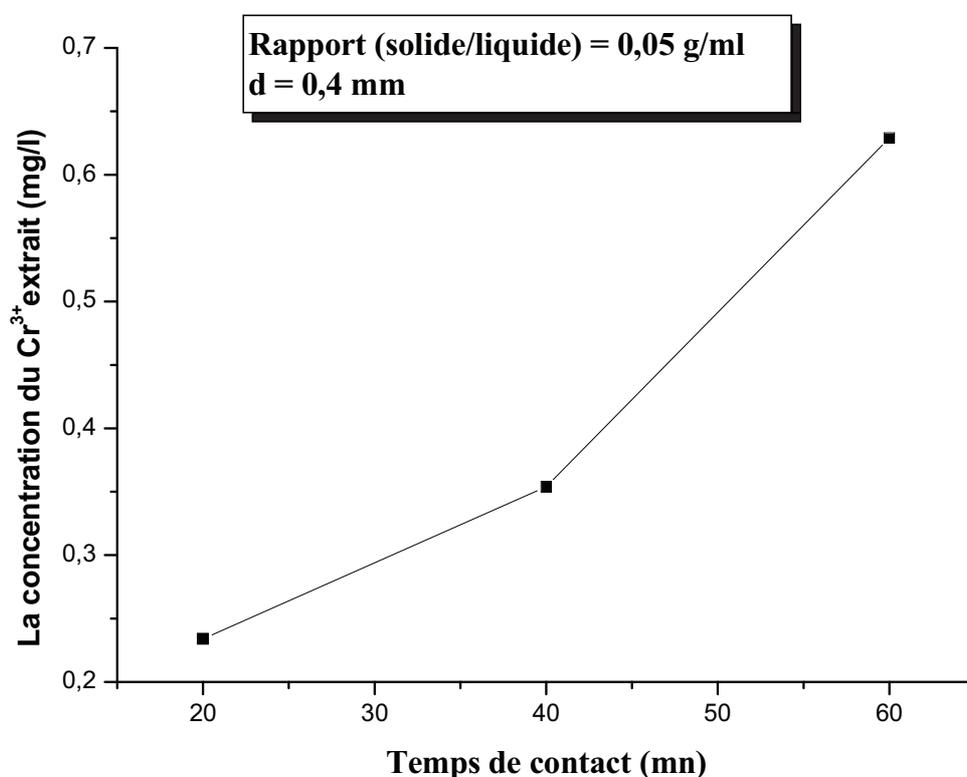
Les résultats relatifs à l'influence du temps de contact entre 1g de boue ( $d \geq 0,4\text{mm}$ ) et 20 ml de la solution extractive ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sont regroupés dans le tableau IV – 2.

**Tableau IV – 2 : Influence du temps sur l’efficacité de lixiviation alcaline.**

Temps de contact	t = 20 mn	t = 40 mn	t = 60 mn
Absorbance	0,216	0,292	0,436
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mol/l	0,49 E-5	0,68 E-5	1,07 E-5
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l	0,234	0,354	0,561

On remarque d’après le tableau ci –dessus que l’efficacité de lixiviation alcaline augmente avec le temps, cependant elle atteint une valeur de 0,561 mg/l au bout d’une heure de mise en contact (voir figure IV – 3).

G. Matthew *et al.* [20], ont obtenu des résultats proches sur des boues de chromage avec une récupération de 85% de chrome en utilisant l’hypochlorite de sodium comme oxydant avec les conditions suivantes : pH =10 et une agitation pendant 1hr de contact.



**Figure IV – 3 : Influence du temps de contact sur la lixiviation alcaline**

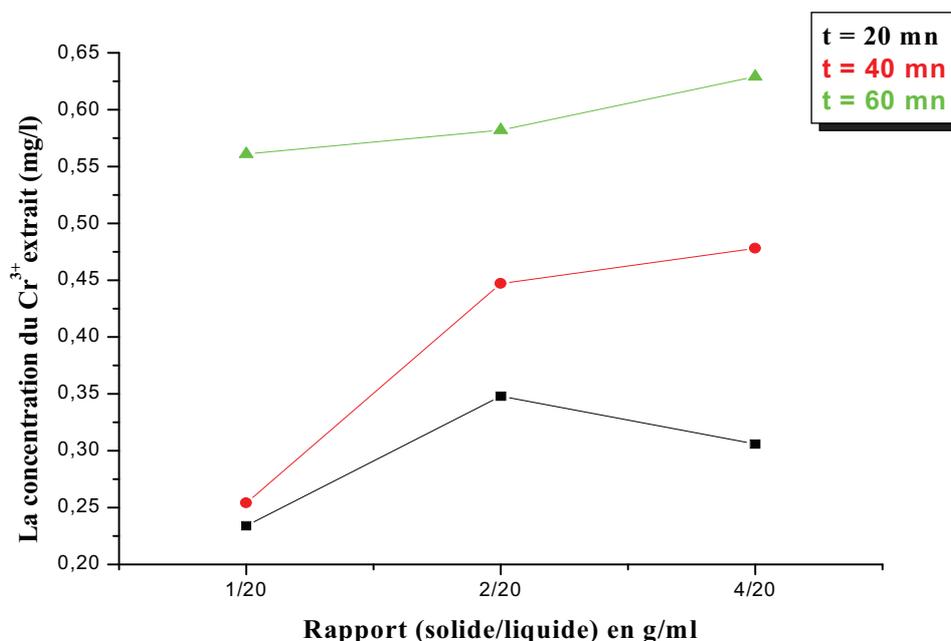
**IV – 3 – 2 – Influence du rapport (solide/liquide)**

Il serait intéressant de savoir quelle est la quantité maximale de chrome que l'on peut extraire en utilisant le même volume de la solution extractive (NaOH+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). C'est pour cela que différentes masses de la boue ont été mélangées à 20 ml du mélange (NaOH+ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) puis mises sous agitation pendant 60mn avec chauffage. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV – 3) suivant :

**Tableau IV – 3 : Influence du rapport (solide/liquide) sur la lixiviation alcaline.**

Rapport (solide/liquide) en g/ml	1g/20 ml	2g/ 20 ml	4g/20ml
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour t = 20 mn	0,234	0,348	0,306
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour t = 40 mn	0,254	0,447	0,478
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour t = 60 mn	0,561	0,582	0,629

D'après le tableau (IV – 3) nous constatons que la quantité du chrome extraite augmente avec la quantité de boue mélangée. Cependant, la quantité de chrome lixiviée en utilisant 2g de boue et celle correspondant à 4g de boue ne sont pas très éloignées, ce qui est illustré dans la figure (IV – 4).



**Figure IV – 4 : Influence du rapport (solide/liquide) sur la lixiviation alcaline.**

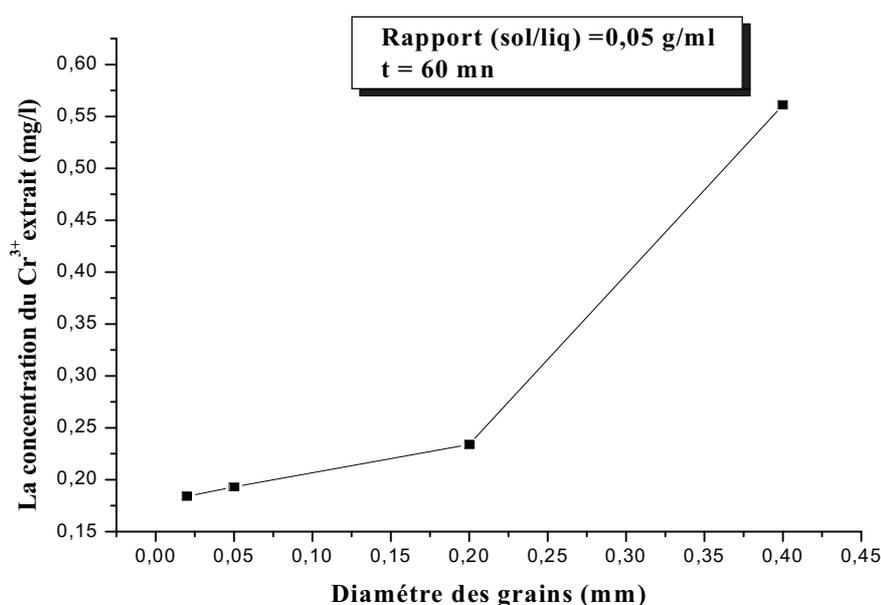
### IV – 3 – 3 – Influence de la granulométrie

Les résultats relatifs à l'influence de la granulométrie sur la concentration du chrome extraite, avec un rapport (solide/liquide) = 0,05 g/ml et un temps d'agitation = 60mn, sont regroupés dans le tableau IV – 4.

**Tableau IV – 4 : Influence de la granulométrie sur la lixiviation alcaline.**

Diamètres (mm)	d ≥ 0,02	d ≥ 0,05	d ≥ 0,2	d ≥ 0,4
Absorbance	0,161	0,168	0,1996	0,436
[Cr <sup>3+</sup> ] mol/l	0,353 E-5	0,370 E-5	0,449 E-5	1,07 E-5
[Cr <sup>3+</sup> ] en mg/l	0,184	0,193	0,234	0,561

Il paraît que la taille des grains a une influence notable sur le processus d'extraction du chrome par lixiviation alcaline ([Cr<sup>6+</sup>] = 0,561 mg/l pour un diamètre des grains > 0,4 mm), (voir figure IV – 5), ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la surface de contact entre la boue et la solution extractive.



**Figure IV – 5 : Influence de la granulométrie de la boue sur la lixiviation alcaline.**

**IV – 4 – Extraction du chrome de la boue issue du procédé d’électrodéposition par lixiviation acide**

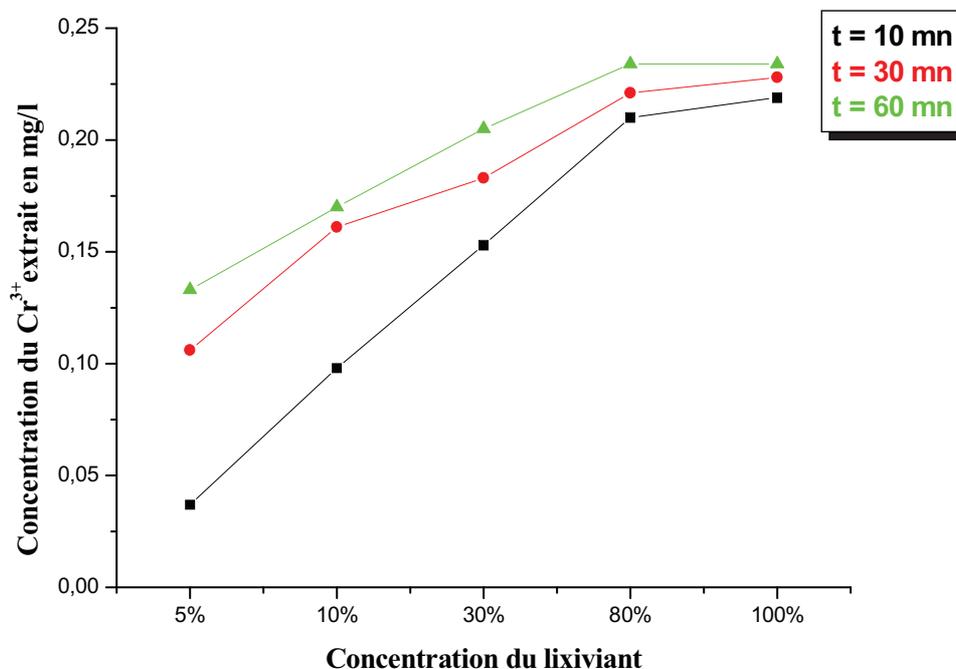
**IV – 4 – 1 – Influence de la concentration du lixiviant**

Dans cette étude on a choisi l’acide chlorhydrique comme lixiviant vu son faible cout et son efficacité d’extraction des métaux lourds testés par plusieurs chercheurs (P. Teresa [4], S.E.Gaber [18], P.C. Oliveira [15]...etc.).

L’acide chlorhydrique (HCl) a été d’abord dilué à plusieurs concentrations puis utilisé en tant que lixiviant pour extraire le chrome de la boue, les résultats sont regroupés dans le tableau (IV – 5).

**Tableau IV – 5 : Influence de la concentration du lixiviant en fonction du temps sur l’efficacité de lixiviation acide.**

Dilution de lixiviant (HCl)	95%	90%	70%	20%	0%
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour t = 10 mn	0,037	0,098	0,153	0,210	0,219
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour t = 30 mn	0,106	0,161	0,183	0,221	0,228
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour t = 60 mn	0,133	0,170	0,205	0,234	0,234



**Figure IV – 6 : Influence de la concentration du lixiviant sur la lixiviation acide.**

On remarque d'après le tableau ci-dessus que l'efficacité de la lixiviation augmente avec la concentration d'acide pour des durées allant de 10 ; 30 et 60 mn cependant elle atteint une valeur optimale au bout d'une heure de contact avec une dilution de 20% du lixiviant figure (IV – 6). Cela peut être justifié comme suit : l'utilisation d'un lixiviant dilué à 20% permet l'augmentation du nombre de protons qui proviennent de l'acide pour réagir avec la totalité de l'hydroxyde du chrome contenu dans la boue, et ainsi extraire plus de chrome.

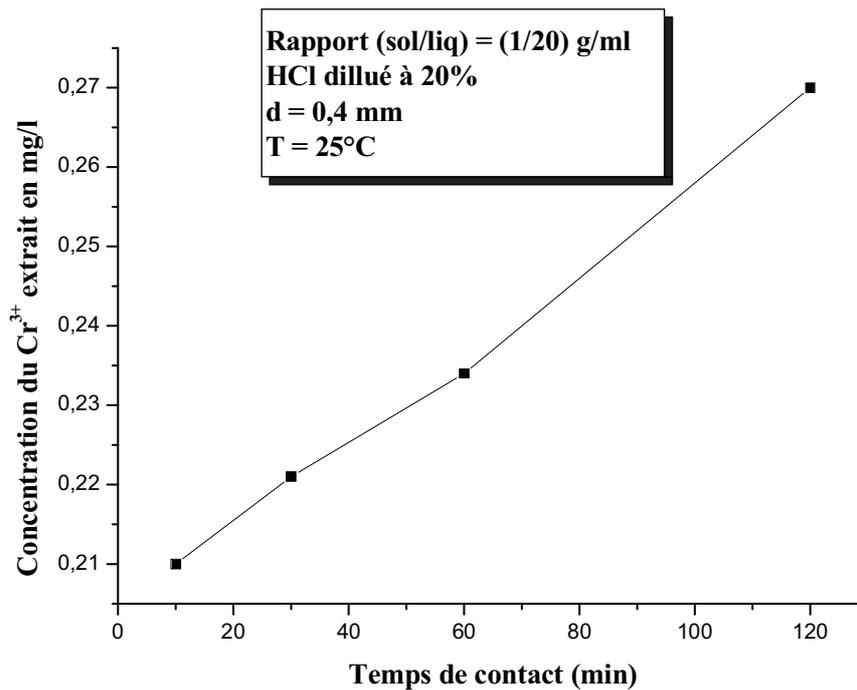
P. Teresa *et al.* [4] ont trouvé des résultats similaires concernant l'augmentation du rendement de lixiviation avec l'augmentation de la concentration du lixiviant utilisé. Il a obtenu un rendement de l'ordre de 89,9 jusqu'à 99,6% en utilisant l'acide chlorhydrique à 80% et 100%, respectivement. Ce résultat a été confirmé par une autre étude réalisée par A.Benhadji [9], en solubilisant le chrome contenu dans la boue de la tannerie de Rouïba en utilisant l'acide sulfurique avec une concentration de 10N.

#### IV – 4 – 2 – Influence du temps de contact

Les résultats relatifs à l'influence du temps entre la boue et le lixiviant (HCl) à 80% et une température de 25°C sont regroupés dans le tableau (IV – 6) et la figure (IV – 7).

**Tableau IV – 6 : Influence du temps de contact sur l'efficacité de lixiviation acide.**

Temps de contact	t =10mn	t = 30mn	t = 60mn	t =120min
Absorbance	0,181	0,189	0,196	0,231
Concentration du Cr <sup>+3</sup> en mol/l	0,40 E-5	0,424 E-5	0,449 E-5	0 ,529 E-5
Concentration du Cr <sup>+3</sup> en mg/l	0,210	0,221	0,234	0,270



**Figure IV – 7 : Influence du temps de contact sur l’efficacité de lixiviation acide.**

On remarque d’après la figure et le tableau ci –dessous que l’efficacité de lixiviation acide augmente avec le temps, cependant elle atteint une valeur maximale au bout de 2hr de contact qui n’est pas forcément le temps optimale.

Des résultats similaires ont été obtenus par P. Teresa [4], sur l’extraction du Cr (III) à partir des boues de chromage avec un temps optimal de 3hr et une extraction de 87,5 % de chrome.

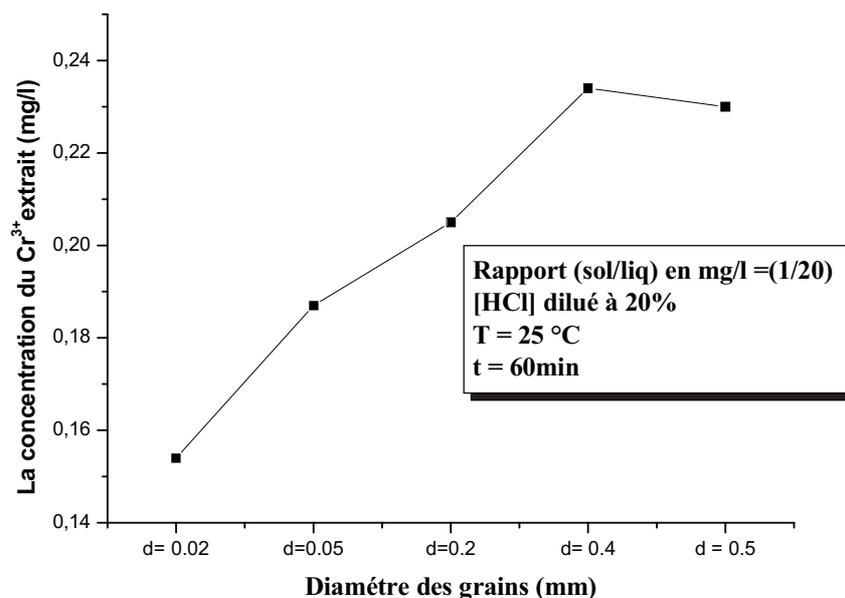
Une autre recherche à été effectuée par S.Shen [6], sur les conditions d’extraction du Cr (III) à partir des boues de tannerie, les résultats indiquent qu’une durée de 2hr de contact est suffisante pour extraire le Cr (III) contenu dans la boue en utilisant l’acide sulfurique avec un rendement de lixiviation de 90%. Ce même résultat à été confirmé par A.Benhadji [9], avec une durée d’extraction oscillant entre 2 et 3hr.

#### IV – 4 – 3 – Influence de la granulométrie

Les résultats relatifs à l’influence de la granulométrie entre la boue et le lixiviant (HCl) sont regroupés dans le tableau (IV – 7) et la figure (IV – 8).

**Tableau IV – 7 : Influence de la granulométrie sur l’efficacité de lixiviation acide.**

Diamètres (mm)	d ≥ 0,02	d ≥ 0,05	d ≥ 0,2	d ≥ 0,4	d ≥ 0,5
Absorbance	0,138	0,163	0,177	0,199	0,196
[Cr <sup>3+</sup> ] mol/l	0,296 E-5	0,359 E-5	0,394 E-5	0,449 E-5	0,442 E-5
[Cr <sup>3+</sup> ] en mg/l	0,154	0,187	0,205	0,234	0,230



**Figure IV – 8 : Influence de la granulométrie sur l’efficacité de lixiviation acide.**

Il paraît que la taille des grains n’a que peu d’influence sur le processus d’extraction du chrome de la boue par lixiviation acide. En effet la quantité de chrome lixiviée dans le cas des grains grossiers et celle correspondante à la plus faible granulométrie ne sont pas très éloignées. Cette remarque peut être amputée à la nature poreuse de la boue elle-même. La faible densité de la boue implique la présence de pores d’assez grande dimensions, qui en plus de l’agitation mécanique du mélange, favorise l’attaque du grain non seulement à sa surface mais également par pénétration dans les pores.

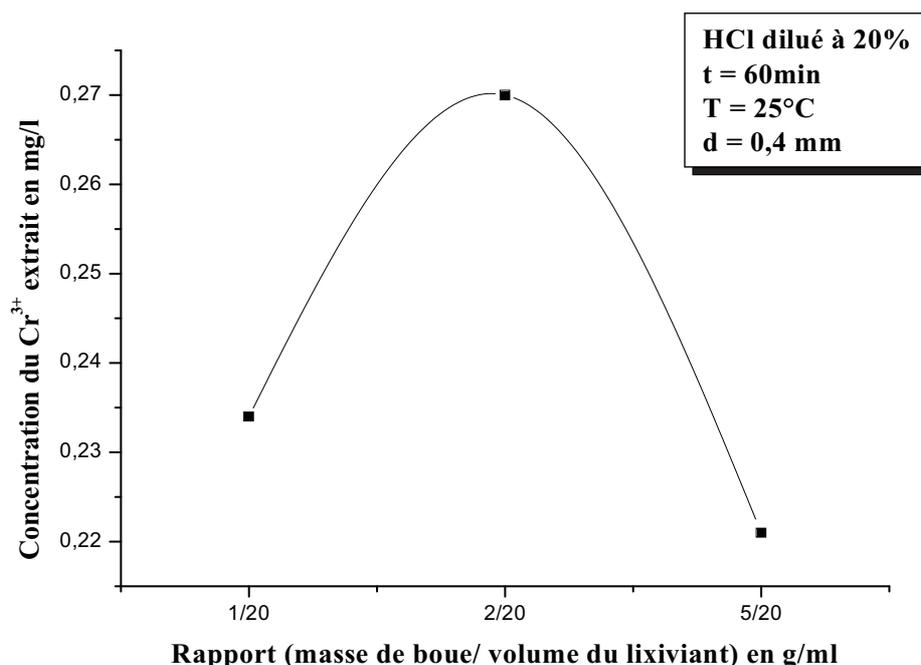
Il n’existe pas d’information concernant l’effet de la granulométrie sur l’efficacité d’extraction du chrome par lixiviation acide.

#### IV – 4 – 4 – Influence du rapport (solide/liquide)

Il serait intéressant de savoir quelle est la quantité maximale de chrome que l'on peut extraire en utilisant le même volume d'acide. C'est pour cela que différentes masses de boue ont été mélangées à 20 ml de lixiviant (HCl) puis mises sous agitation pendant 60min. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV – 8) :

**Tableau IV – 8 : Influence du rapport (liquide/solide) sur l'efficacité de lixiviation acide.**

Rapport	1 g de boue/20 ml du lixiviant	2 g de boue/20 ml du lixiviant	4 g de boue/20 ml du lixiviant
Absorbance	0,199	0,247	0,189
[Cr <sup>3+</sup> ] en mol/l	0,449 E-5	0,519 E-5	0,424 E-5
[Cr <sup>3+</sup> ] en mg/l	0,234	0,270	0,221



**Figure IV – 9 : Influence du rapport (liquide/solide) sur l'efficacité de lixiviation acide.**

D'après le graphe nous constatons que la quantité de chrome extraite augmente avec la quantité de boue mélangée jusqu'à atteindre une valeur optimale ([Cr<sup>+6</sup>] = 0,27mg/l pour une masse de 2g de boue) puis la quantité extraite diminue au delà de cette valeur.

Ce résultat peut être aisément expliqué par le fait que le nombre de protons qui proviennent de l'acide ne sont pas suffisant pour réagir avec la totalité d'hydroxyde de

chrome. Dans le cas d'un faible rapport, la quantité extraite est petite du fait que l'acide est en excès, il en résulte une lixiviation de la quasi-totalité de la boue, c.-à-d. au cours de l'étape de centrifugation, il ne reste presque pas de boue solide.

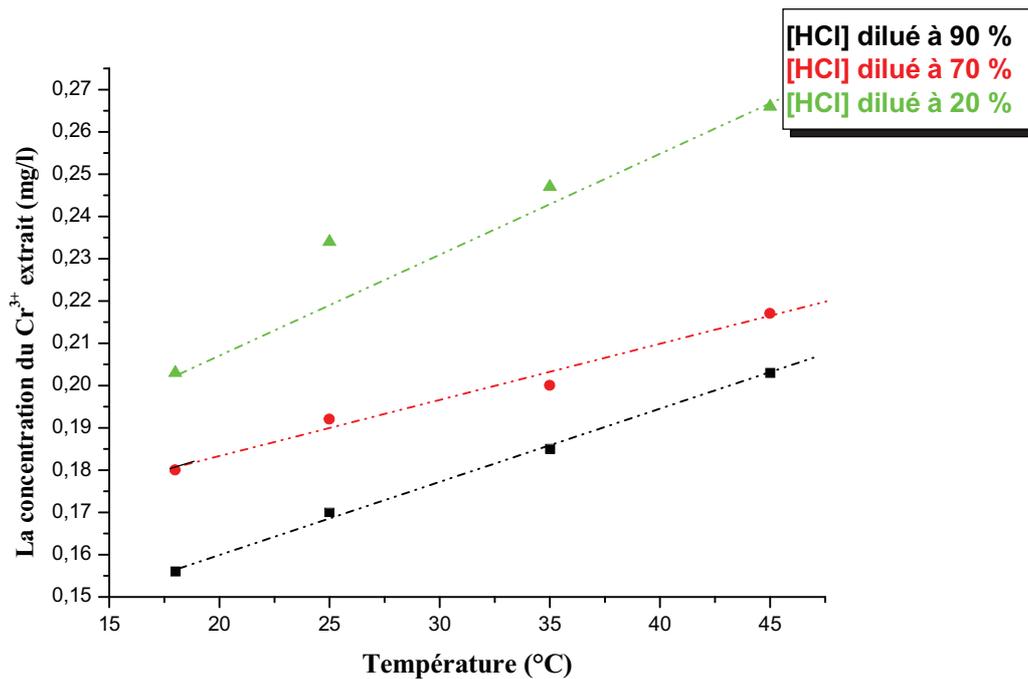
Selon les tests réalisés par S.Shen [6] sur des boues de tannerie, la concentration optimale en solides des boues pour l'extraction du Cr(III) se situe aux environs de 75-80 g/1000ml, cette valeur est proche de celle obtenue dans la présente étude (2g/20 ml).

#### IV – 4 – 5 – Influence de la température.

La température est un facteur important dans n'importe quelle réaction chimique. C'est pourquoi nous avons investigué l'influence de la température opératoire sur l'efficacité d'extraction du chrome. 1g de boue a été mélangé avec 20 ml de lixiviant (HCl à 80%). La solution a été ensuite mise sous agitation pendant (20 min) avec un thermocouple pour réguler la température et la garder fixe au point voulu. La température a été variée de 18 ; 25 ; 35 et 45°C. L'ensemble des résultats est sur le tableau (IV- 9) et la figure (IV – 10).

**Tableau IV – 9 : Influence de la température sur l'efficacité de lixiviation acide.**

Dilution du lixiviant (HCl)	90%	70%	20%
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour T = 18 °C	0,156	0,180	0,203
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour T = 25°C	0,17	0,192	0,234
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour T = 35°C	0,185	0,211	0,247
Concentration du Cr <sup>3+</sup> en mg/l pour T = 45°C	0.203	0,217	0,266



**Figure IV – 10 : Influence de la température en fonction de la concentration du lixiviant sur l’efficacité de lixiviation acide.**

On remarque qu’il existe une relation linéaire entre la quantité de chrome extraite et la température. En effet, la quantité de chromé lixiviée ne varie pas beaucoup entre les trois valeurs de température, mais il serait intéressant de calculer l’énergie d’activation de ces réactions en utilisant la relation suivante :

$$E_a = - R \left( \frac{\partial \ln (C)}{\partial (1/T)} \right) \quad (1)$$

Avec ;

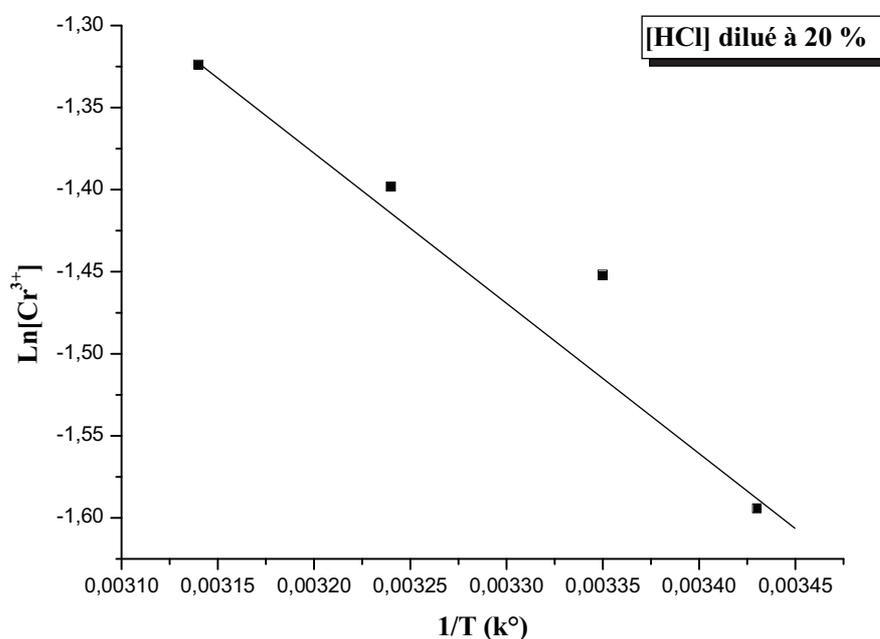
R : la constante des gaz parfait 8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

C : la concentration de chrome extraite

T : la température (K)

Il suffit de tracer la courbe ln (C) en fonction de l’inverse de la température. La pente de cette courbe constitue l’énergie d’activation de la réaction.

L'obtention d'un bon rendement d'extraction acide en utilisant un lixiviant dilué à 20 %, nous a permis de choisir cette concentration pour calculer l'énergie d'activation.



**Figure IV – 11 : détermination de l'énergie d'activation.**

Le calcul de l'énergie d'activation de la l'extraction du chrome avec l'acide chlorhydrique à 80% donne  $E_a = 7.26 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

La valeur de l'énergie d'activation obtenue est faible, ce qui peut être traduit par une réaction rapide favorisée par une élévation de température [35].

#### IV – 5 – Conclusion

D'après les résultats obtenus, la meilleure extraction du chrome ( $[Cr^{+6}] = 0,629 \text{ mg/l}$ ) a été obtenue en utilisant une lixiviation alcaline avec le mélange ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dont les paramètres sont les suivants :

- un temps de contact = 1hr
- Rapport = 4g de boue + 20 ml de la solution extractive
- Un diamètre des grains = 0,4 mm

Les mêmes paramètres utilisés avec l'acide Chlorhydrique dilué à 20% ont donné une extraction de 0,234 mg/l de chrome à partir de la boue.

Un autre avantage de la lixiviation alcaline est le suivant :

Après refroidissement de la solution [(boue +solution extractive) chauffée à ébullition pendant 1hr], la séparation des deux phases est facilement obtenue avant d'utiliser le papier filtre, par contre dans la lixiviation acide en utilisant l'acide chlorhydrique à différentes concentrations est difficilement obtenue avec beaucoup de perte en lixiviat plus au moins concentré ce qui nous a permis de penser à sa dilution avant l'étape de centrifugation.

*Chapitre V : Valorisation de la boue*

## V – 1 – Introduction

Dans ce chapitre sont regroupés les résultats expérimentaux concernant la valorisation de la boue issue du chromage de l'atelier du chromage du complexe SOFAME de Constantine.

## V – 2 – Détermination des conditions optimales d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$ sur la boue

### V – 2 – 1 – Effet du temps de mise en contact sur la concentration du $\text{Cr}^{6+}$ adsorbé

Les résultats relatifs à l'influence du temps de contact sur la concentration du  $\text{Cr}^{6+}$  adsorbé, sont regroupés dans le tableau V – 1.

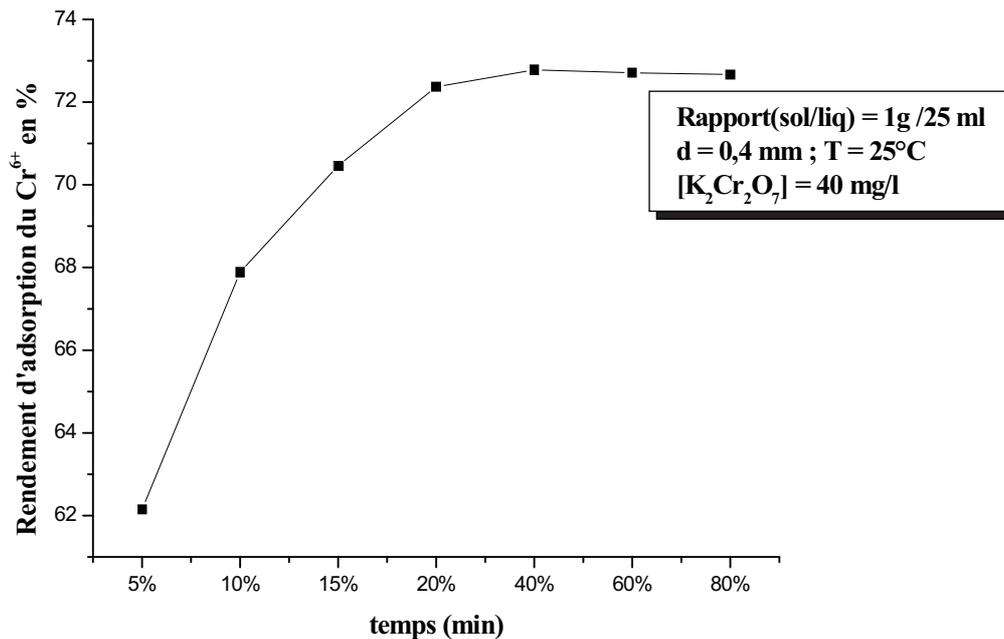
**Tableau V – 1 :** l'effet du temps de mise en contact sur la concentration du  $\text{Cr}^{6+}$  fixé.

Temps de contact	5 min	10 min	15 min	20 min	40 min	60 min	80 min
$[\text{Cr}^{6+}] 10^4$ adsorbé en mol/l	1,69	1,846	1,916	1,968	1,979	1,977	1,976
Rendement d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$	62,15%	67,89%	70,46%	72,37%	72,78%	72,71%	72,67%

Avec :

- La concentration du chrome hexavalent restante dans chaque échantillon est déterminée par spectroscopie UV- visible à 540 nm après projection sur la courbe d'étalonnage.
- la concentration du chrome adsorbé par la boue est déterminée par la méthode des restes, avec une concentration initiale du chrome hexavalent dans la solution =  $2,719 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ .

Les résultats de l'influence du temps de contact sur la concentration du  $\text{Cr}^{6+}$  éliminé, sont rapportés sur la figure V – 1.



**Figure V – 1 :** L'effet du temps de mise en contact sur la concentration du Cr<sup>6+</sup> éliminé.

La courbe représentée sur la figure (V- 1), nous montre que la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur la boue issue du traitement de surfaces est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 20 minutes de contact avec un taux d'élimination de l'ordre de 72%. Après ce temps, la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat.

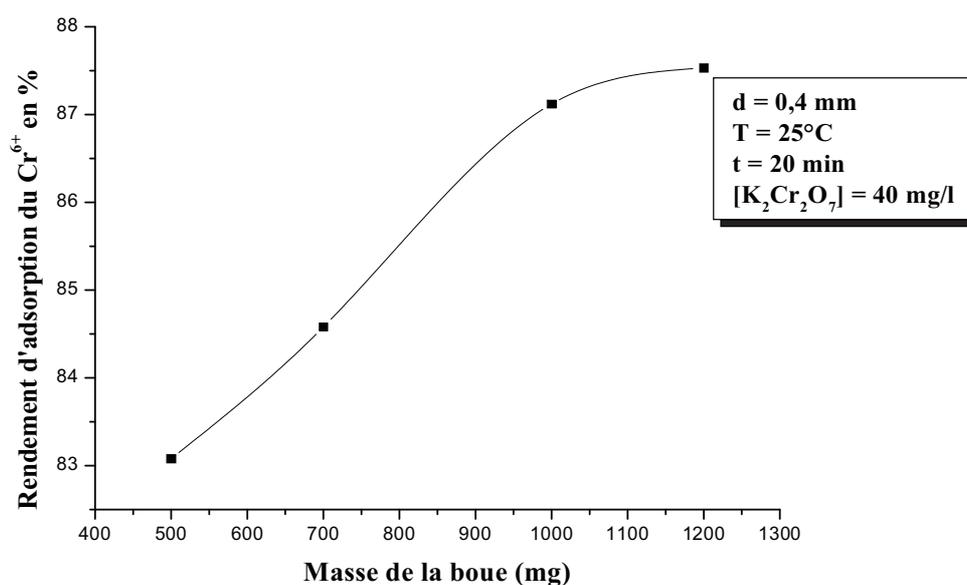
Des résultats similaires ont été obtenus par L. Perrin *et al.* [14] sur des solutions contenant du chrome hexavalent en utilisant la boue comme adsorbant, avec un rendement d'adsorption maximale après 20 min de contact.

#### V – 2 – 2 – Effet de la masse de la boue mise en contact sur la [Cr<sup>6+</sup>] adsorbé

Les résultats relatifs à l'influence de la masse de la boue mise en contact sur la concentration du Cr<sup>6+</sup> adsorbé sont regroupés dans le tableau V - 2.

**Tableau V – 2 :** Effet de la masse de la boue sur la  $[\text{Cr}^{6+}]$  adsorbé.

Masse (mg)	500	700	1000	1200
La concentration du $\text{Cr}^{+6}$ restant en solution en mol/l	4,6 E-05	4,8E-05	3,5E-05	3,39E-05
La concentration du $\text{Cr}^{+6}$ adsorbé en mol/l	2,259E-04	2,30E-04	2,369E-04	2,38E-04
Rendement d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$ (%)	83,08%	84,58%	87,12%	87,53%



**Figure V – 2 :** L'effet de la masse de la boue sur la concentration du  $\text{Cr}^{6+}$  éliminé.

La figure (V – 2) montre que la quantité du chrome (VI) adsorbé à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité de l'adsorbant est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du  $\text{Cr}(\text{VI})$ . Le taux d'adsorption varie de 83 à 87% pour des masses allant respectivement de 500 mg à 1200 mg.

Des résultats proches ont été obtenus par L. Perrin *et al.* [14] en utilisant des masses de boue de 50 à 1500 mg en présence des solutions contenant le bichromate de potassium à 30mg/l avec un rendement d'adsorption variant de 40 à 90% après 20 min de contact.

Les études effectuées par A. Rajendran [22] sur l'élimination du chrome hexavalent contenu dans les boues de tannerie en utilisant les coquilles d'œufs comme adsorbant ont indiqué l'augmentation de l'efficacité d'adsorption avec l'augmentation de la masse des coquilles d'œufs ce qui confirme les résultats obtenus.

### V – 2 – 3 – Effet de la granulométrie sur la $[\text{Cr}^{6+}]$ adsorbé.

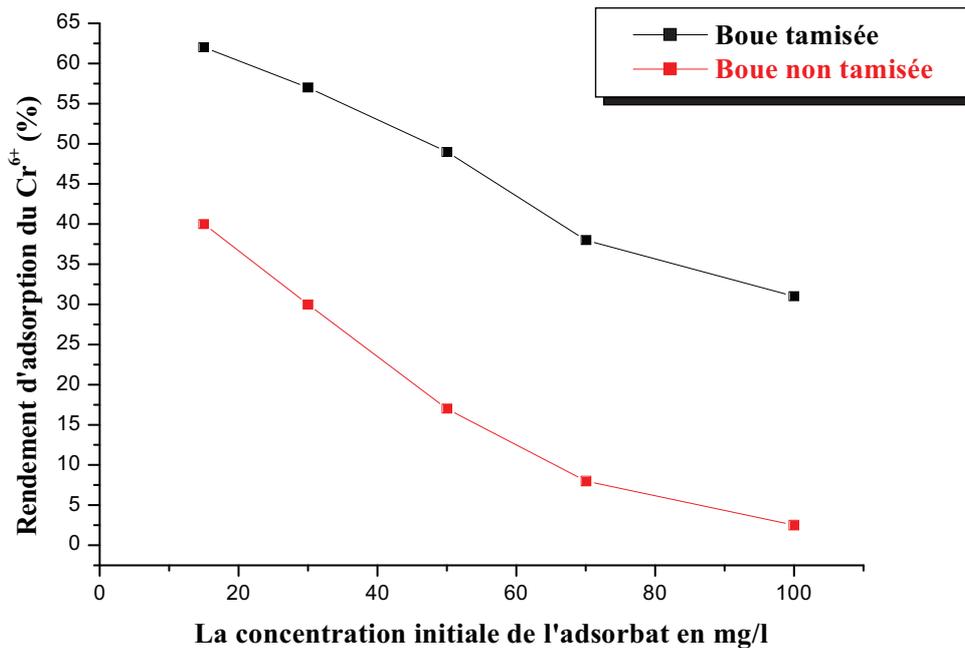
Les résultats relatifs à l'influence de la granulométrie sur le pourcentage du  $\text{Cr}^{6+}$  adsorbé en fonction de la concentration initiale de l'adsorbant pour une masse de boue = 0,5 g, de diamètre 0,4 mm sont regroupés dans les tableaux (V – 3) et (V – 4).

**Tableau V – 3:** Effet de la concentration initiale de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption  $\text{Cr}^{6+}$  pour une boue tamisée.

La concentration initiale de l'adsorbant en mg/l	15	30	50	70	100
Le rendement d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$	62%	57%	49%	38%	31%

**Tableau V – 4:** Effet de la concentration initiale de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption du  $\text{Cr}^{6+}$  pour une boue non tamisée.

La concentration initiale de l'adsorbant en mg/l	15	30	50	70	100
Le rendement d'adsorption du $\text{Cr}^{6+}$	40%	30%	17%	8%	2.5%



**Figure V – 3 :** L'influence du tamisage sur le taux d'élimination du Cr<sup>6+</sup> en fonction de la concentration initiale de l'adsorbat pour 500 mg de boue.

Les résultats montrent que la granulométrie a une influence notable sur le taux d'élimination du Cr<sup>6+</sup> en solution, ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la surface de contact entre la boue et la solution, donc plus la granulométrie est fine, plus la surface de contact (liquide/solide) est importante.

### V – 3 – Etude de l'isotherme d'adsorption du chrome hexavalent sur la boue

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude d'adsorption du Cr<sup>6+</sup> par la boue, nous avons examiné l'adsorption du chrome hexavalent sur la boue à différentes températures.

Les études qui ont porté sur l'élimination du chrome hexavalent contenu dans les effluents industriels en utilisant différents types d'adsorbants (A. Rajendran [22], S. Bellu [23], L. Khezami [33]) ont montré que le processus d'adsorption est bien simulé en utilisant le modèle de Langmuir, ce qui nous a permis d'appliquer ce modèle sur les résultats obtenus dans notre cas.

Donc les données d'isothermes d'adsorption du chrome sur la boue issue du chromage ont été simulées à partir du modèle de Langmuir.

$$q_e = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Avec :

$q_e$  : Teneur en élément Cr(VI) adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de la solution en Cr(VI) (mg/l)

$Q_0$ : Capacité d'adsorption maximale (mg/g)

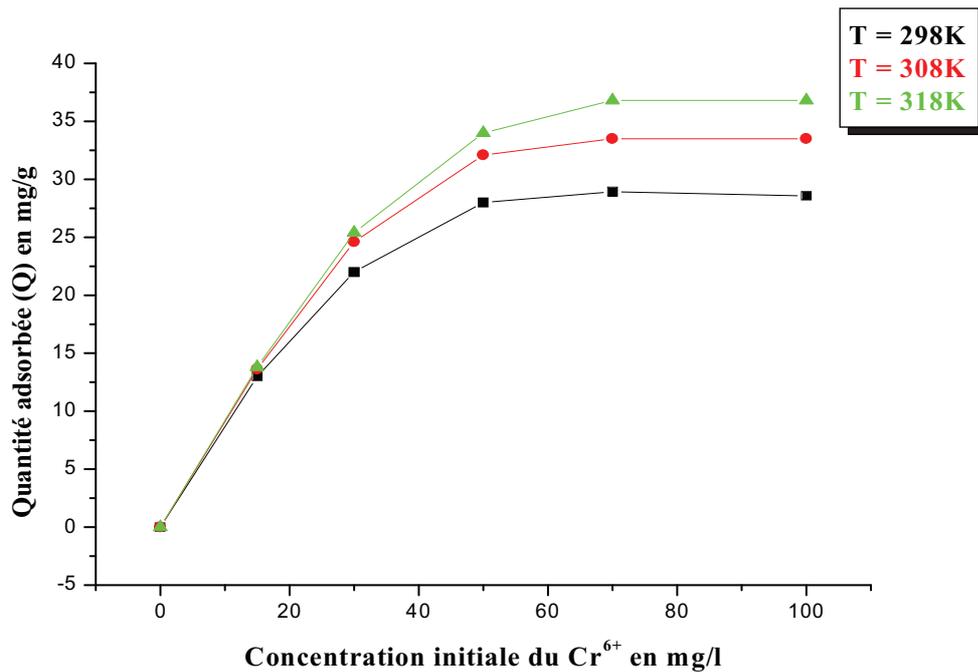
$b$  : Constante de Langmuir

L'établissement de cette loi est fait à partir de certaines hypothèses appelées hypothèses de Langmuir qui sont les suivantes:

- Le nombre de sites d'adsorption à la surface du solide est fixe et le recouvrement de cette surface du solide s'effectue en couche mono moléculaire.

- L'enthalpie d'adsorption est identique pour chaque site d'adsorption.

L'adsorption du chrome hexavalent sur la boue à été étudiée pour les trois températures suivantes : 298K, 308K et 318K, et les isothermes d'adsorption pour ces températures sont représentées sur la figure V-4.



**Figure V – 4 :** Variation des capacités d’adsorption du Cr (VI) en fonction de la température

On remarque que la capacité d’adsorption augmente avec la hausse de température, la valeur de la capacité est de 28,57mg/l à 298K s’élevant à 36,8 mg/l lorsque la température atteint 318K.

Les trois isothermes présentent un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche.

Les valeurs de  $Q_0$  et  $b$  sont déterminées graphiquement après linéarisation de l’équation (1).

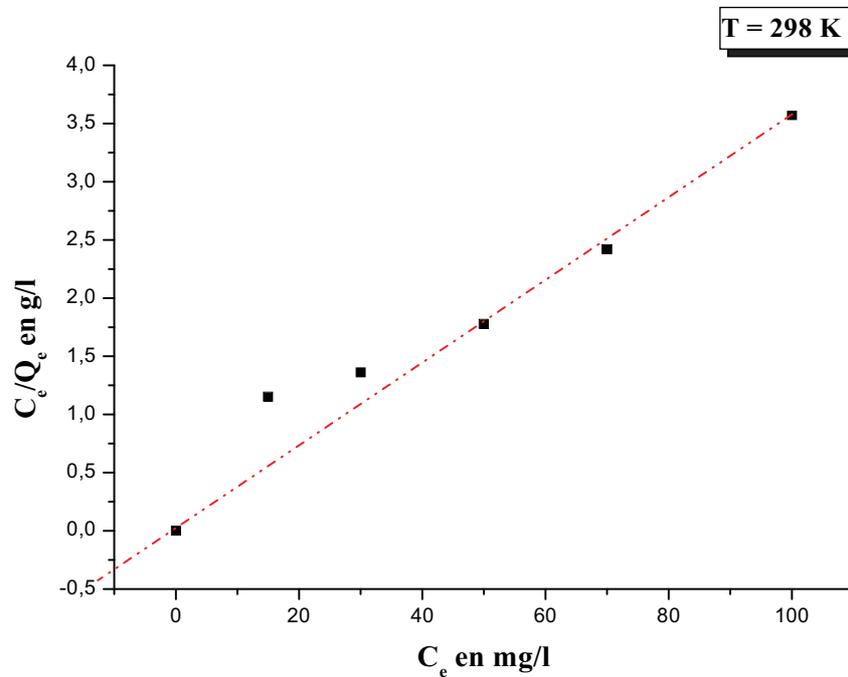
La linéarisation de l’équation de Langmuir conduit à la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0} \quad (2)$$

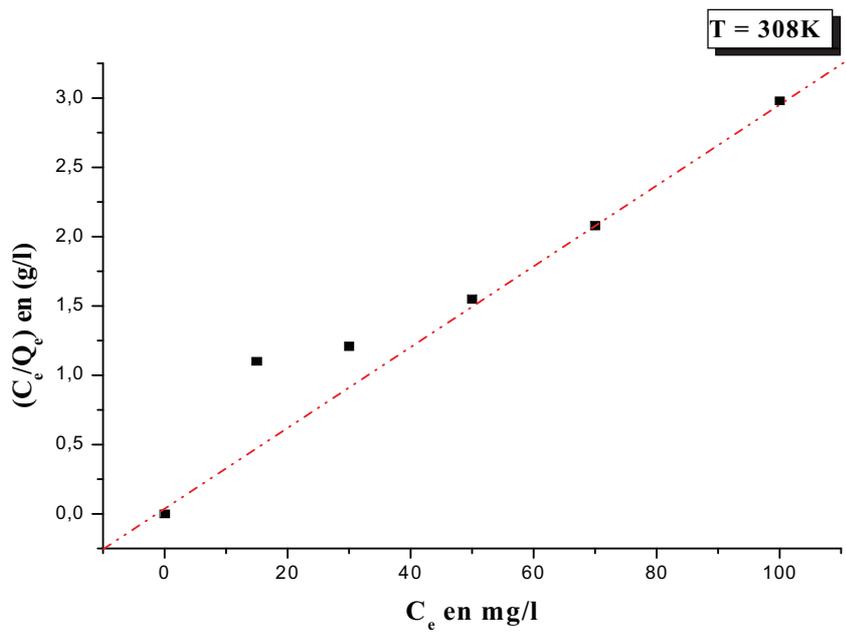
La représentation graphique de l'équation (2) :  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$  donne une droite dont

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{La pente} = \frac{1}{Q_0} \\ \text{L'ordonnée à l'origine} = \frac{1}{bQ_0} \end{array} \right.$$

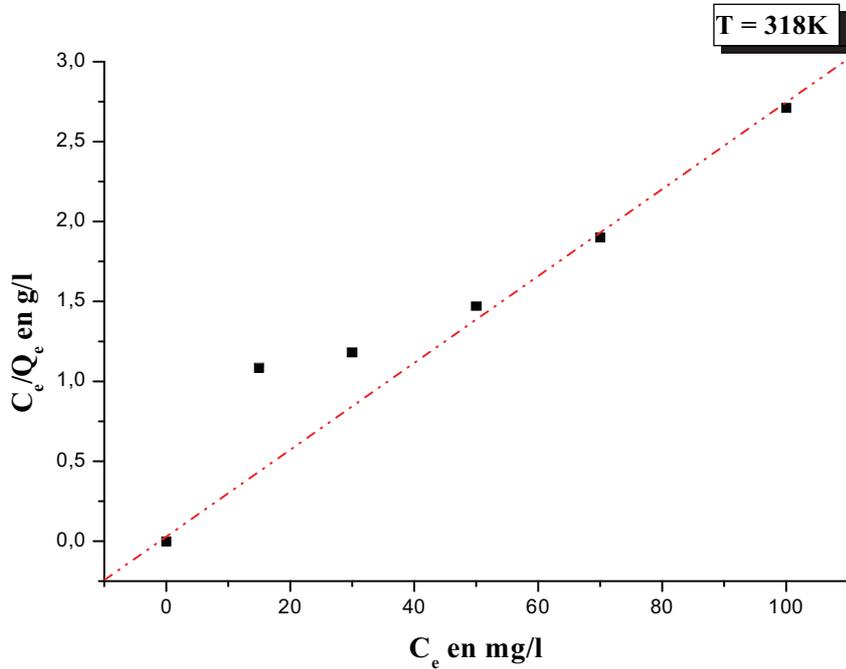
Le tracé des résultats expérimentaux à partir de l'équation (2) pour les trois températures (T= 298K, T = 308K et T = 318K) est représenté respectivement sur la figure (V – 5), la figure (V – 6) et la figure (V- 7).



**Figure V – 5 : Linéarisation de la droite de Langmuir à T = 298°K pour l'adsorption du  $Cr^{6+}$  sur la boue.**



**Figure V – 6 :** Linéarisation de la droite de Langmuir à T = 308°K pour l’adsorption du Cr<sup>6+</sup> sur la boue.



**Figure V – 7 :** Linéarisation de la droite de Langmuir à T = 308°K pour l’adsorption du Cr<sup>6+</sup> sur la boue.

Le tableau (V – 5) représente les valeurs de paramètres de Langmuir pour chaque température.

**Tableau V – 5 : Les valeurs de paramètres de Langmuir de l'adsorption du chrome hexavalent sur la boue.**

T (K)	Q <sub>0</sub> (mg/g)	b (l/mg)
298°K	28,920	0,1092
308°K	37,907	0,090
318°K	42,490	0,084

Cette étude a montré que l'adsorption de ce système est convenablement décrit par le modèle de Langmuir, ce même résultat a été obtenu par L. Khezami *et al.* [33] en utilisant le charbon actif comme adsorbant du chrome hexavalent en solution aqueuse. Donc le modèle de Langmuir a bien simulé le processus d'adsorption du chrome hexavalent par les boues de chromage.

Les résultats obtenus dans cette étude convergent avec ceux obtenus par S. Bellu *et al.* [23] qui ont utilisé les grains de maïs comme adsorbant du chrome hexavalent contenu dans les solutions aqueuses, suivant le modèle de Langmuir : la capacité d'adsorption est de l'ordre de 7,1 mg/l à 20°C.

#### V – 4 – Grandeurs thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption

Une élévation de la température entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du Cr(VI) par la boue. Cela peut se justifier par la thermodynamique de l'équilibre d'adsorption. En faisant varier la température, les paramètres thermodynamiques  $K_a$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  peuvent être évalués comme suit :

- La constante d'équilibre  $K_a$  est égale au produit  $Q_0 \cdot b$ .
- Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\ln K_a$  en fonction de  $1/T$ .
- Les valeurs de l'énergie libre standard  $\Delta G^0$  sont déduites de la relation

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_a$$

### V – 4 – 1 – Calcul de $K_a$ et $\Delta G^0$

Le tableau (V – 6) présente les valeurs de  $k_a$  et  $\Delta G^0$  en fonction de la température

**Tableau V – 6 : Les valeurs de  $k_a$  et  $\Delta G^0$  en fonction de la température.**

Température (K)	$K_a$	$\Delta G^0$ (KJ/mol)
298K	3,158	-2,849
308K	3,411	-3,142
318K	3,570	-3,364

On note que:

- Les valeurs de l'énergie libre standard  $\Delta G^0$  sont déduites de la relation

$$\Delta G^0 = -R.T.LnK_q$$

- Les valeurs de  $\Delta G^0$  décroissent quand la température augmente .ceci peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient de plus en plus facile. En effet, pour les faibles températures, le système à besoin d'une grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour des températures supérieures, un minimum d'énergie est nécessaire pour avoir une grande capacité d'adsorption.

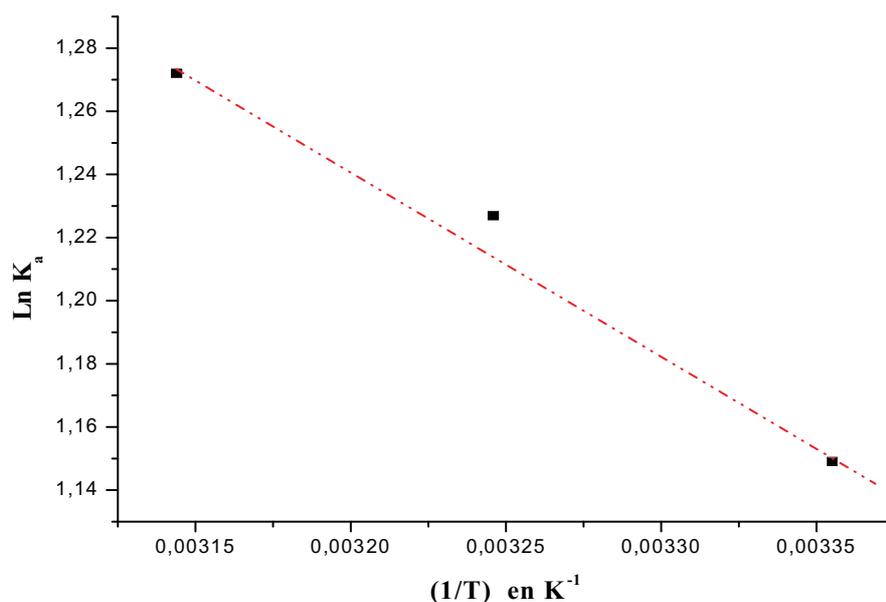
Ce même résultat à été obtenus par L. Khezami *et al.* [33] en utilisant le charbon actif comme adsorbant du chrome hexavalent en solution aqueuse.

- L'analyse des paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur la boue, se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G^0 < 0$ ).

### V – 4 – 2 – Calcul de $\Delta H^0$ et $\Delta S^0$

- Les valeurs de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $Ln K_a$  en fonction de  $1/T$ .

Le tracé de  $Ln K_a$  en fonction de  $1/T$  est représenté dans la figure (V – 8) suivante :



**Figure V – 8 : Détermination de  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$ .**

Les grandeurs thermodynamiques pour l’adsorption du chrome hexavalent sur la boue sont représentées dans le tableau V – 7.

**Tableau V – 7 : Grandeurs thermodynamiques pour l’adsorption du  $\text{Cr}^{6+}$  sur la boue.**

Température (°K)	$K_a$	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol .K)
298°K	3,158	-2,849		
308°K	3,411	-3,142	4,859 kJ/mol	25,89 J/mol. K
318°K	2,570	-3,364		

La valeur positive  $\Delta H^0$  (tableau V – 7) montre que la réaction d’adsorption est endothermique et donc facilitée par une élévation de température.

On remarque que la valeur d’entropie est faible (25,89 J/mol. K), sachant que l’entropie mesure l’ordre d’un système, donc plus l’entropie d’un système est élevée, moins ces éléments sont ordonnés [34].

Des résultats similaires ont été obtenus par L. KHEZAMI [33], en utilisant le charbon actif comme adsorbant du chrome hexavalent en solution aqueuse, indiquant que l'adsorption se fait selon un processus endothermique et avec une réaction spontanée.

### V – 5 – Conclusion

Nous avons pu montrer que les boues industrielles issues de l'atelier de chromage du complexe Pelles et Grues de Ain Smara – Constantine, peuvent par adsorption éliminer le chrome hexavalent.

L'étude a montré que la masse de la boue à une importance significative et à partir de 500 mg, des rendements de 83% sont obtenus au bout de 18 à 20 min de contact.

De plus, cette étude a révélé que le tamisage de la boue à un effet positif sur le taux d'élimination du chrome hexavalent de la solution.

Le model d'adsorption de, Langmuir, à parfaitement décrit la nature du phénomène d'adsorption du chrome hexavalent sur la boue en régime mono moléculaire dans l'intervalle de température étudié.

L'énergie libre d'adsorption étant négative, l'adsorption est par conséquent spontanée et favorable.

*Conclusion générale*

### *Conclusion générale*

L'industrie de traitement de surface est génératrice de beaucoup de déchets parmi lesquels la boue d'hydroxydes métalliques qui est issue du procédé de détoxification des différents effluents liquides. Ce travail s'est focalisé sur la caractérisation et la valorisation de la boue issue du complexe SOFAME (Exe : CPG) de Constantine.

La caractérisation de la boue a permis d'identifier l'espèce chromée existante et la classification de la boue d'un point de vue de matière sèche et de la répartition granulométrique.

Les résultats en rapport avec l'extraction du chrome trivalent en utilisant l'acide chlorhydrique comme lixiviant ont montré qu'une durée de 2h, une température de 45°C, une granulométrie grossière de 0,4 mm ainsi que l'utilisation de l'acide chlorhydrique dilué à 20% donnaient une extraction optimale en chrome.

Les résultats en rapport avec l'extraction du chrome contenu dans la boue en utilisant le mélange extractif alcalin ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ ) ont montré qu'une durée de 1hr, un rapport boue/lixiviant) de 4g/20 ml, un pH compris entre 7 et 8, et une température d'ébullition donnaient une meilleure extraction de chrome.

La deuxième partie de ce travail a porté sur la valorisation de cette boue de en tant qu'adsorbant du chrome hexavalent contenu dans les solutions aqueuses.

Il s'est avéré d'après les résultats obtenus que ces boues ont de grandes capacités d'adsorption (jusqu'à 87.53 % après une durée de 18 à 20 min de mise en contact avec une masse de boue = 1200 mg).

De plus, cette étude a révélé que le tamisage de la boue a un effet positif sur le taux d'élimination du chrome hexavalent de la solution.

Le modèle d'adsorption de "Langmuir", a parfaitement simulé la nature du phénomène d'adsorption du chrome hexavalent sur la boue en régime mono moléculaire dans l'intervalle de température étudié.

L'énergie libre d'adsorption étant négative, l'adsorption est par conséquent spontanée et favorable.

L'obtention de bons résultats d'adsorption de la boue sur des solutions à base de bichromate de potassium permet d'étendre l'investigation sur le chrome hexavalent contenu dans les effluents des bains de traitement de surface et réduire de ce fait la quantité des boues produites.

*Références bibliographique*

## *Références bibliographiques*

- [1] **M. A. Brillaud**, Evaluation des risques sanitaires liés au secteur de traitement des surfaces, Mémoire d'ingénieur en génie sanitaires, l'école nationale de la santé publique, 2005.
- [2] **P. Benaben**, Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux métalliques, "Chromage", M1615, Paris VI.
- [3] **W.D. Kingery, H.K Bowen**, Introduction to ceramics, John Wiley, 2eme edition, 523-530, New York, 1976, 523 – 530.
- [4] **P. Teresa, N. Torres**, Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, Journal of hazardous materials, V128(2006), 39 – 43.
- [5] **A. Talidi**, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Thèse de doctorat, Université Mohamed V – Adgal, Rabat, 2006.
- [6] **S. Shen**, Enlèvement et récupération du chrome III des boues de tannerie, Thèse de Doctorat, Université de Québec, 2002.
- [7] **L. Lacourcelle**, Informations à l'usage du concepteur, la librairie de traitement de surface, 1996, PARIS.
- [8] **A. Lembarek, A. Gouasmia**, Récupération du chrome des boues issues du procédé de chromage, mémoire de master, Université 08 Mai 1945 Guelma, 2011.
- [9] **A. Benhadji**, Elimination du chrome des boues résiduares par voie électrochimiques, mémoire de magister, Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2008.
- [10] **C. Armane**, dessalement et environnement, boues résiduares de l'industrie de traitements de surfaces, Thèse de doctorat, Université El Hadj Lakhdar- Batna. 2008.

[11] **E. Koller**, Traitement des pollutions industrielles, eau, air, déchets, sol, boues, Dunod. 2<sup>ème</sup> édition ,2009.

[12] **R. Moletta**, Le traitement des boues des stations d'épuration, 2003.

[13] <http://www.emse.fr> , consulté le : 20 Mars 2011.

[14] **L. Perrin, J. Bourgois**, Piégeage du  $\text{Cr}^{6+}$  par les boues d'hydroxydes métalliques, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable,2010, 311 – 317.

[15] **P. C. Oliveira, M. C. Rosa, L. Gonçalves, A. Nogueira**, Acid leaching of leather tanning sludges, Material's Science ,2008,758- 762.

[16] **G. Macchi, M. Pagano, M. Pettine, M. Santori, G. Tiravanti**, A Bench study on chromium recovery from tannery sludge, Water Res, V25(1991) , 1019–1026.

[17] **S.B. Shen, R. D. Tayagi et J. F. Blais**, Extraction of Cr (III) and other metals from tannery sludge by mineral acids, Environmental Technology V 22 (2001), 1007-1014.

[18] **S. E. Gabber, M.S. Rizk, M.M. Yehia**, Extraction of certain heavy metals from sewage sludge using different types of acids, Biochemistry, V 23 (2011), 41- 48.

[19] **H. Jiang, L. Rao, Z .Zhang, D. Rai**, Characterization and oxydation of Cr (III) by sodium hypochlorite in alkaline solution, Inorganica chimica acta, V 359 (2006), 3237 – 3242.

[20] **G. Matthew, J. Beattie, B. Kennedy**, Recovery of chromate from electroplating sludge, Waste Manage. V 18(2000), 380 – 385.

[21] Méthode d'analyse MA. 200 – Cr Hex 1.1 : "détermination du chrome hexavalent, Méthode colorimétrique", centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010.

- [22] **A. Rajendran, C. Mansiya**, Extraction of chromium from tannery effluents using waste egg shell material as an adsorbent, *British journal of environment and climate change*, V 2 (2011), 44 – 52.
- [23] **S. Bellu, S. Garcia, C. Juan, S. Singnorella**, Removal of Chromium (VI) and chromium (III) from Aqueous Solution by Grain-less Stalk of Corn, *Argentina*, 2002,1 – 21.
- [24] **A. Selvarag, S. Manonmani, S. Pattabhi**, Removal of hexavalent chromium using distillery sludge, *Bioressource technology*, V 89(2003), 207 – 211.
- [25] **F. Andreola, L. Barbieri, F. Bondioli, M. Cannio, A. M. Ferrari** , Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges, *Journal of hazardous materials*, V 156 (2006), 466 – 471.
- [26] **C. A. Luz, J. C. Rocha, M. Cherial, J. Para**, Valorization of galvanic sludges in sulfoluminate cement, *Construction and building materials*, V 23(2009), 595 –601.
- [27] **A. Iddou, M. S. Ouali**, Etude de l'élimination du Cr(VI) par une boue biologique après épandage, *Water Qual. Res .j*, V 40 (2005), 194 – 190.
- [28] Méthode d'analyse MA. 100 – Gran. 2.0 : "détermination de la granulométrie", centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2010.
- [29] La gestion des boues produites, office international de l'eau. Paris, 2007.
- [30] [www.prodinra.inra.fr](http://www.prodinra.inra.fr) , consulté le 09 septembre 2011.
- [31] **B.E.Saltzman**, Microdetermination of chromium with diphenylcarbazide by permanganate oxidation, V 24 (1952).
- [32] **E. KILIC, J.FONT, R. PUIG, S. COLAK, D. CELIK**, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, *Journal of hazardous materials*, V 185(2011), 456 – 462.

[33] **L.KHEZAMI, R.CAPART**, Adsorption de chrome (VI) sur charbon actif. Etude paramétrique et influence du mode d'activation, Récents progrès en Génie des procédés, France, 2005.

[34] <http://www.techno-science.net> , consulté le 15 Mai 2012.

[35] <http://biblio.alloprof.qc.ca>, consulté le 15 Mai 2012.