

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des matériaux et traitement de surfaces

Présenté par :

**LEMBAREK Aboubaker
GOUASMIA Amer**

**Extraction du chrome de la boue issue du procédé
d'électrodéposition**

Sous la Direction de :

Mme M.NACEF

Juin 2011



Remerciement



Nous tenons en premier lieu à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir offert le savoir.

Par la suite à l'hommage à notre directrice de mémoire, Mme M.NACEF d'avoir dirigé ce travail avec compétence et professionnalisme, pour tous ses conseils précieux et sa critique constructive qui ont été très positifs.

Un remerciement pour M .L. YALFOUF qui nous a aidés pour accomplir ce travail, à M LAMRI le directeur du complexe (SOFAME ex C.P.G. De Constantine) pour son excellent accueil.

Nous remercions très vivement le département de génie des procédés pour nous avoir ouvert les portes de laboratoire et les facilités matérielles qu'il nous a accordées pour l'accomplissement de ce travail.

الاهداء

اهدي ثمرة هذا العمل المتواضع الى والدي الغاليين و جداتي

إلى أخي الصغير وأخواتي

إلى أخوالي وأعمامي وكل أفراد العائلة صغيرها و كبيرها

إلى اصدقائي أمينة, ماجد, محمد, ياسين, بلال, سيف, حكيم, وليد, على....

واهداء خاص الى كل عمال مصنع زجاج الشرق

إلى كل من ساعدني في انجاز هذا العمل

أبوبكر

Table des matières



CHAPITRE.I

Généralités sur le chrome

I. Introduction	1
I.1. Les métaux lourds	1
I.2. Le chrome	1
<i>I.2.1. Introduction</i>	<i>1</i>
<i>I.2.2. Propriétés du chrome</i>	<i>2</i>
I.2.2.1. Propriétés électrochimiques	3
<i>I.2.3. Les principaux composés du chrome</i>	<i>3</i>
<i>I.2.4. Impact sur l'environnement</i>	<i>3</i>
<i>I.2.5. Impact sur la santé</i>	<i>4</i>
I.3. Différentes techniques de dosage du chrome	5
<i>I.3.1. Méthodes chimiques</i>	<i>5</i>
I.3.1.1. Gravimétrie	5
<i>I.3.1.1.1. Principe</i>	<i>5</i>
I.3.1.2. Titrage	5
I.3.1.2. Colorimétrie visuelle	6
<i>I.3.1.2.1. Principe de la méthode</i>	<i>6</i>
<i>I.3.2. Méthodes physico-chimiques</i>	<i>6</i>
I.3.2.1. Potentiométrie	6
<i>I.3.2.1.1. Principe de fonctionnement</i>	<i>6</i>
<i>I.3.2.1.2. Avantage des méthodes potentiométriques</i>	<i>7</i>
a) Détermination du chrome	7
<i>I.3.2.1.3. Inconvénients des méthodes potentiométriques</i>	<i>8</i>
I.3.2.2. Voltampérométrie	8
<i>I.3.2.2.1. Principe de fonctionnement</i>	<i>8</i>
<i>I.3.2.2.2. Principe de mesure</i>	<i>9</i>
<i>I.3.2.2.3. Principe d'analyse</i>	<i>9</i>

<i>I.3.2.2.4. Avantage des méthodes voltampérométriques</i>	9
<i>I.3.2.2.5. Inconvénient de ces méthodes</i>	9
I.3.2.3. Colorimétrie : Spectrophotométrie	10
<i>I.3.2.3.1. Principe</i>	10
<i>I.3.2.3.2. Applications</i>	10
<i>I.3.2.3.3. Limites</i>	10
<i>I.3.2.3.4. Avantages</i>	10
I.3.2.3. Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques	11
<i>I.3.2.3.1. Avantages</i>	11
<i>I.3.2.3.2. Limites</i>	11
I.3.2.4. Spectroscopie de Fluorescence X	11
<i>I.3.2.4.1. Principe de la méthode</i>	11
<i>I.3.2.4.2. Appareillage existant</i>	12
<i>I.3.2.4.3. Préparation des échantillons</i>	12
<i>I.3.2.4.4. Application au domaine des métaux lourds</i>	12
I.4. Conclusion	12

CHAPITRE II

Le chromage

II.1. Introduction	13
II.2. Présentation de l'usine	13
II.3. Procédés de chromage	14
<i>II.3.1. Le chromage décoratif</i>	14
<i>II.3.2. Le chromage dur</i>	14
II.4. Types de bains	14
<i>II.4.1 Bains autorégulés</i>	14
<i>II.4.2. Bain au tétrachromate</i>	15
<i>II.4.3. Bain au chrome trivalent</i>	16
II.5. Description des étapes de chromage au niveau du C.P.G	17
<i>II.5.1. Nettoyage et dégraissage</i>	17
<i>II.5.2. Dégraissage électrolytique</i>	18

<i>II.5.3. Rinçage après dégraissage</i>	18
<i>II.5.4. le chromage</i>	18
II.5.4.1. Bain d'acide chromique –acide fluosilicique	18
II.5.4.2. Réactions aux électrodes	19
a) A la cathode	19
b) A l'anode	19
<i>II.5.5. Rinçage après chromage</i>	19
<i>II.5.6. Rinçage après décapage</i>	20
<i>II.5.7. Traitement des effluents liquides</i>	20
II.5.7.1. Réduction du chrome (VI) en chrome (III)	20
II.5.7.2. Précipitation-neutralisation	21
II.6. Les déchets solides générés par le traitement des effluents liquides	21
II.7. Conclusion	22

CHAPITRE III

Protocoles expérimentaux

III.1. Introduction	23
III.2. Caractérisation de la boue	23
III.2.1. <i>Caractérisation physico-chimique</i>	23
III.2.1.1. Détermination de la matière sèche et la teneur en eau	23
III.2.1.2. Détermination de la densité	23
a) La densité apparente	23
b) La densité absolue	24
III.2.1.3. Détermination du pH, potentiel, et la conductivité électrique	25
III.2.1.4. Analyse granulométrique par tamisage	25
III.2.2. <i>L'extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition</i>	26
III.2.2.1. Protocole de la lixiviation	27
III.2.2.1.1. <i>Le choix du lixiviant</i>	27
III.2.2.1.2. <i>facteurs agissant sur la lixiviation</i>	27
III.2.2.2. Séparation de la suspension	28
III.2.2.3. Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation	28

III.2.2.4. Dosage du chrome (III) dans le lixiviat	30
a) Oxydation du Cr ³⁺ en Cr ⁶⁺	30
b) Etablissement de la courbe d'étalonnage	31
c) Complexation du chrome hexavalent	31
d) Mesure de l'absorbance au spectrophotomètre visible	32
e) Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge	33
III.2.2.5. Dosage du chrome dans la boue solide par absorption atomique	33
III.5. Conclusion	33

CHAPITRE IV.

Résultats et discussions

IV.1. Introduction	34
IV.2. Caractérisation physico-chimique de la boue	34
IV.3. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)	35
IV.4. Résultats du dosage par absorption atomique	36
IV.5. Influence de différents paramètres sur l'extraction du chrome	37
IV.5.1. Influence du temps de contact	37
IV.5.2. Influence de la concentration de l'acide	38
IV.5.3. Influence de la granulométrie	39
IV.5.4. Influence du lixiviant	40
IV.5.5. Influence du rapport	41
IV.5.6. Influence de la température	42
IV.6. Conclusion	44

Référence

Liste des tableaux

<i>Tableau. I.1. Propriétés du chrome</i>	2
<i>Tableau. I.2. Les dérivés du chrome</i>	3
<i>Tableau. II.1. Composition du bain AUTOREGULE</i>	15
<i>Tableau. II.2. Composition du bain au TETRCHROMATE</i>	16
<i>Tableau. II.3. Composition du bain au chrome trivalent</i>	16
<i>Tableau. II.4. Composition du bain de dégraissage électrolytique</i>	18
<i>Tableau.III.1. Protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la granulométrie</i>	28
<i>Tableau.III.2. Protocole de lixiviation et de dosage du chrome pou l'étude de l'influence du rapport</i>	28
<i>Tableau.III.3. protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du Lixiviant</i>	29
<i>Tableau.III.4. Protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la température</i>	29
<i>Tableau.III.5. Protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du temps de contact</i>	30
<i>Tableau.III.5 Protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la concentration du lixiviant</i>	30
<i>Tableau III.7. Le protocole de complexation</i>	33
<i>Tableau. IV.1. Les résultats des caractéristiques physiques</i>	34
<i>Tableau. IV.2 Répartitions granulométriques de la boue</i>	35
<i>Tableau. IV.3. Résultats du dosage par absorption atomique</i>	37
<i>Tableau IV.4. Influence du temps de contact</i>	37
<i>Tableau IV.5. Influence de la concentration de l'acide</i>	38
<i>Tableau IV.6. Influence de la granulométrie</i>	39
<i>Tableau IV.7. Influence du lixiviant</i>	40
<i>Tableau IV.8. Influence du rapport masse de boue/volume du lixiviant</i>	41
<i>Tableau IV.9. Influence de la température</i>	42

Listes des figures

Figure. I.1 Schéma de la potentiométrie	7
Figure. II.1 Cheminement d'une pièce à chromer dans l'unité de C.P.G	17
Figure. III.1. Détermination de la densité apparente	24
Figure. III.2 détermination de la densité absolue de la boue	25
Figure. III.3. Les étapes d'extraction et de dosage du chrome	26
Figure. III.4. Courbe d'étalonnage	31
Figure. III.5. Spectrophotomètre NV 202	32
Figure. IV.1. diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$	34
Figure. IV.2 Répartitions granulométriques	35
Figure. IV.3 Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)	36
Figure. IV.4. Influence du temps de contact	37
Figure. IV.5. Influence de la concentration de l'acide	38
Figure. IV.6. Influence de la granulométrie sur l'efficacité de l'extraction	39
Figure. IV.7. Influence du lixiviant	40
Figure. IV.8. Influence du rapport	41
Figure. IV.9. Influence de la température	43
Figure. IV.10. Détermination de l'énergie d'activation	44

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis quelques années il ya eu un réveil des consciences concernant la protection de l'environnement. Malgré les restrictions imposées, les industries polluent beaucoup. Elles rejettent beaucoup d'éléments toxiques tels que les métaux lourds.

Parmi les métaux lourds le chrome est connu pour avoir des effets néfastes sur la faune et la flore. Il provoque des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs.

Le chrome est surtout utilisé dans l'industrie métallurgique dans les procédés d'électrodéposition (chromage). Pour la protection du métal contre la corrosion et améliorer la dureté des pièces. Il est aussi utilisé à des fins décoratives

Le procédé d'électrodéposition utilise des bains d'électrolyse contenant un sel de chrome hexavalent, ainsi que d'autres bains qui servent au rinçage des pièces qui finissent par contenir une certaine concentration en chrome.

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.

Notre travail consiste en premier lieu à analyser la boue issue du procédé d'électrodéposition de l'usine SOFAME ex C.P.G de Constantine, puis tenter d'en extraire le chrome par lixiviation acide.

Après l'introduction générale

Ce mémoire est composé de quatre chapitres,

Chapitre I Généralité sur le chrome

Chapitre II Le chromage

Chapitre III Protocoles expérimentaux

Chapitre IV Résultats et discussions.

Une conclusion à la fin de ce mémoire résume les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE I

Généralités sur le chrome

I. Introduction

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie, etc. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm^3 . On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant ». Tout au long de ce chapitre, nous allons revoir brièvement les métaux lourds puis nous nous intéresserons de plus près au chrome, ses propriétés, son impact sur l'environnement ainsi que les différentes méthodes physico-chimique du dosage du chrome. [1]

I.1. Les métaux lourds

L'appellation métaux lourds une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique. La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds », c'est le cas du zinc, tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux, l'arsenic par exemple. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » - ETM- ou par extension « éléments traces ».

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. [1].

I.2. Le chrome

I.2.1. Introduction

Le chrome a un poids moléculaire de 52, c'est un élément chimique de la famille des métaux de transition de numéro atomique $Z = 24$. Il a été découvert en 1797 par Vauquelin, qui l'isola l'année suivante. C'est un métal dur de couleur bleu blanc. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) mais n'est pas soluble dans l'acide nitrique (HNO_3), phosphorique (H_3PO_4) ou l'acide perchlorhydrique (HClO_4) grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques. Il est présent en petite quantité dans la nature et se concentre préférentiellement dans les roches basiques, à la différence des roches siliceuses. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mise à part pour la fabrication des aciers spéciaux (dopage pour l'obtention de caractéristiques mécaniques supérieures). En revanche, ses dérivés sont très

utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates. Ces sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et comme colorants (vert de chrome, rouge de chrome, etc.). Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie. Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques physico-chimique du chrome, [2].

Tableau. I.1. Propriétés du chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

1.2.2. Propriétés du chrome

La plupart des composés du chrome sont des solides à la température ambiante, quoiqu'une exception notable soit le chlorure de chromyl (Cl₂CrO₂), un composé hexavalent de chrome qui est un liquide fumant.

Les propriétés chimiques et toxicologiques du chrome diffèrent nettement selon l'état de la valence du métal. Le chrome se rencontre sous forme métallique (valence 0), et avec des valences pouvant varier de 2+ à 6+, mais seuls le chrome trivalent (3+) et hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment. Le chrome 2+ s'oxyde fréquemment et rapidement en 3+ et 4+, et les états 5+ se rencontrent seulement comme intermédiaires dans la conversion entre les états 3+ et 6+.

Depuis les années 40, le chrome est utilisé afin de déposer une couche protectrice résistante et anti-oxydation et de donner un effet miroir à diverses pièces métalliques. Le désavantage majeur de cette opération est l'utilisation de bains d'électrodéposition de chrome hexavalent. Cet élément est hautement toxique et polluant; de nombreuses précautions sont à prendre lorsqu'on le manipule, [3].

I.2.2.1. Propriétés électrochimiques

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, [4].

I.2.3. Les principaux composés du chrome

Les composés du chrome ont différentes applications, dont les principales sont données dans le tableau. I.2.

Tableau. I.2. Les dérivés du chrome

Les dérivés	Domaines d'applications
Dichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-constituant de protection du bois. -colorant des textiles. -fabrication de pigments minéraux.
Acide chromique CrO_3	-fabrication de catalyseur. -pile solaire. -pigments minéraux. -chromage dur et décor.
Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-constituants chimiques pour photographie, -pyrotechnie, -gravure de lithographie, -colorant de céramique.
Dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	-fabrication du CrO_2 pour bande magnétique, vidéo et audio, -agent oxydant pour les synthèses organiques.
Sulfate de chrome Cr_2SO_4	-tannage du cuir.
Oxyde de chrome Cr_2O_3	-fabrication de chrome métal

I.2.4. Impact sur l'environnement

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome (III) et chrome (VI) lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (III) sont la fabrication de l'acier, du cuir et des textiles. L'électro-peinture et une autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Parmi les compartiments de l'environnement, l'hydrosphère est la plus touchée par cette contamination. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol.

La plupart du chrome de l'air se dépose finalement et finit dans l'eau ou dans le sol. Dans le sol, le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines.

Dans l'eau, le chrome est absorbé sur les sédiments et devient immobile, seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes alors que le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers.

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures. Lorsque les concentrations dépassent une certaine valeur, des conséquences négatives peuvent toujours se produire. Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces peut endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance, une infertilité ou la formation de tumeurs. [2].

1.2.5. Impact sur la santé

L'exposition au chrome peut se faire par inhalation, absorption au par contacte avec la peau de l'un des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible. Le niveau de chrome dans l'eau potable est aussi faible en général, mais les puits d'eau contaminés peuvent contenir du chrome hexavalent. Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome(III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées. Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. On sait que le chrome (VI) a divers conséquences sur la santé.[2]. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées
- Estomac dérangé et ulcères
- Problèmes respiratoires
- Système immunitaire affaiblis
- Dommage au foie et aux reins

- Altération du matériel génétique
- Cancer des poumons
- Mort

I.3. Différentes techniques de dosage du chrome

I.3.1. Méthodes chimiques

I.3.1.1. Gravimétrie

I.3.1.1.1. Principe

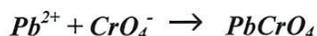
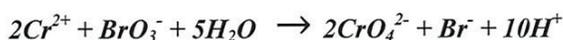
La méthode gravimétrique est une méthode ancienne, dont le principe est le suivant :

On considère un échantillon liquide, dans lequel des ions Ag^{6+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc. sont en solution. On les fait précipiter, et après filtration, on récupère le précipité et on le pèse. Les constantes de précipitation des différents ions étant connues, on déduit de la masse du précipité la quantité d' Cr^{6+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , etc.

Cette méthode est attrayante parce qu'elle est simple, mais elle présente plusieurs inconvénients majeurs :

- Quand on veut doser des quantités de métaux lourds, on s'attend à ce qu'elles soient faibles ce qui implique de réaliser une excellent filtration et une pesée parfaite. Par exemple, il est impossible de mesurer des concentrations de l'ordre de 5 mg par litre.
- D'autre part, il faut que l'échantillon étudié ne soit pas trop complexe: la soude, par exemple, ne précipite pas spécifiquement les ions Cu^{2+} . Elle fait précipiter la plupart des métaux lourds, avec des constantes de précipitation différentes, qui plus est. On a donc un problème de spéciation.

Dans le cas du chrome la méthode gravimétrique se base sur la base de la précipitation du chromate de plomb à l'aide du bromate à 90-95°C en présence d'un excès de nitrates de plomb, selon les réactions suivantes, [6] :



I.3.1.2. Titrage

La détermination des quantités de chrome dans une solution peut se faire par addition d'un excès d'EDTA et un titrage de retour pourra être effectué en présence d'une solution de nitrate d'argent en utilisant le xylénol orange comme indicateur.

Le fer (et le nickel, si présent) peut être déterminé en ajoutant un excès de la norme EDTA à la solution froide, puis de nouveau-titrage de la solution avec le nitrate de plomb solution utilisant de l'orange de

xylénol comme indicateur; à condition que la solution est conservé au froid, chrome ne réagit pas. La solution de l'arrière-titrage est ensuite acidifiée.

L'excès d'EDTA solution étalon et la solution a bouillit pendant 15 minutes lorsque le complexe violet-rouge Cr (III)-EDTA est produit. Après refroidissement et tampon jusqu'à pH 6, l'excès d'EDTA est ensuite titré par la solution nitrate de plomb.[6].

I.3.1.2. Colorimétrie visuelle

Les méthodes chimiques permettent d'obtenir des résultats qualitatifs sur la présence d'ions métalliques dans un liquide. En fait, concrètement, lorsque par exemple un cours d'eau subit une pollution importante, les équipes envoyées sur place utilisent en première approche des méthodes de colorimétrie, [5].

I.3.1.2.1. Principe de la méthode

On utilise des bandelettes dont le principe est proche de celui du papier pH. Différentes substances sont placées sur le bout de la bandelette que l'on trempe dans l'échantillon (nécessairement liquide) que l'on souhaite étudier. On compare ensuite la couleur de la partie trempée dans le liquide avec une référence donnée par le fabricant de la bandelette, et on en déduit une concentration indicative en Cr^{3+} . La rapidité du résultat (1 à 2 minutes) permet d'orienter la suite de l'analyse, ce qui est très appréciable.

I.3.2. Méthodes physico-chimiques

I.3.2.1. Potentiométrie

I.3.2.1.1. Principe de fonctionnement

Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique à chaque ion.

L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple et requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques.

Le potentiel de l'électrode de référence doit être connu et ne doit pas dépendre de la composition de la solution. Il doit aussi rester constant. Les électrodes de référence idéales doivent être réversibles, obéir à l'équation de Nernst, donner un potentiel constant au cours du temps et revenir au potentiel d'origine après avoir été utilisées. Mais de telles électrodes n'existent pas, les électrodes les plus utilisées sont les électrodes au calomel ou au chlorure d'argent.

Les électrodes de mesure utilisées pour l'analyse des métaux lourds sont des électrodes à membrane liquide ou plastique.

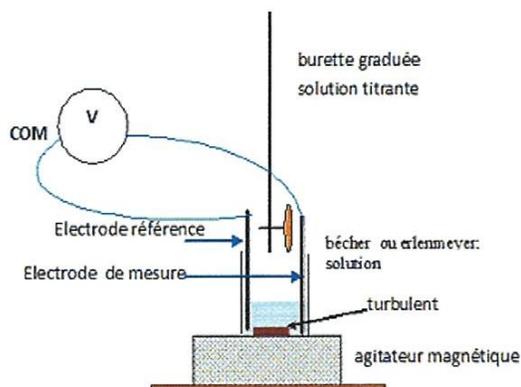
I.3.2.1.2. *Avantage des méthodes potentiométriques*

Les méthodes potentiométriques ont de nombreux avantages : elles sont simples donc peu coûteuses. De plus, les appareils de mesure utilisant de telles méthodes sont en général portables. Ces méthodes sont également rapides, et peuvent donc être utilisées comme méthodes en ligne: une mesure demande en général quelques minutes pour être réalisée.

Un appareil est capable de mesurer plusieurs métaux lourds : il suffit de disposer d'électrodes de mesure adaptées à l'ion que l'on souhaite détecter. De plus, le choix de cette électrode dépend également de la rapidité et de la précision exigée, de la gamme de concentration, du type d'échantillon et du lieu de la mesure.

Dans le cas du dosage du chrome par potentiométrie, Cr(III) devra d'abord être oxydé en Cr(VI), une électrode au calomel saturée et une électrode de platine sont utilisées, le tirage est effectué avec le sel de Mohr (formule chimique) en milieu acide et la force électromotrice après chaque addition d'un volume de la solution de sel de Mohr est lue directement sur un multivoltmètre. le point de fin de titrage est déterminé en traçant la courbe $E.P.M = f(v)$, v étant le volume ajouté de la solution de sel de Mohr [vogel].

Figure. I.1 schéma de la potentiométrie



Cette méthode de dosage a été d'abord envisagée pour le dosage du chrome au cours de notre travail, mais elle a été enfin abandonnée pour cause de manque de moyens adéquats et de temps, [7].

a) **Détermination du chrome**

-protocole

Le chrome présent dans la substance est converti en chromate ou dichromate par l'une des méthodes habituelles. Une électrode indicatrice de platine et une électrode de référence (calomel saturé). Placer un volume connu de la solution de dichromate dans le bécher de titration, ajouter 10 ml à 10 %

d'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique par 100 ml de volume final de la solution et 2,5 mL d'acide phosphorique à 10%. Insérer les électrodes, mélanger, et après avoir ajouté 1 ml de la solution de sulfates d'ammonium de fer, la f.e.m est alors mesurée.

Continuer d'ajouter la solution de fer, la lecture de la f.e.m. après chaque addition, puis tracer les courbes de titrage et déterminer le point final, [6].

I.3.2.1.3. Inconvénients des méthodes potentiométriques

L'utilisation d'électrodes nécessite la réalisation d'un étalonnage. Il faut donc utiliser des solutions de concentrations connues. De plus, pour détecter la présence d'un métal lourd, il faut utiliser une électrode spécifique à chaque ion. Il faut donc connaître au préalable quels sont les ions susceptibles d'être présents dans la solution.

Il y a aussi un problème de spéciation : les méthodes potentiométriques ne permettent de doser que les métaux sous forme d'ions.

Enfin, les performances de cette technique sont parfois limitées par des interférences.

Celles ci peuvent être provoquées par des variations de pH ou de température par exemple, mais ces interférences sont en général peu importantes.

I.3.2.2. Voltampérométrie

I.3.2.2.1. Principe de fonctionnement.

Les méthodes voltampérométriques sont des méthodes électroniques fondées sur la mesure d'un courant fonction d'un potentiel appliqué à l'échantillon sous des conditions spécifiques favorisant la polarisation.

La voltampérométrie est d'une très grande valeur pour l'identification et l'analyse d'oligo-éléments métalliques. Les recherches propres aux degrés d'oxydation des métaux et à la redissolution des métaux lourds sont impensables sans les méthodes voltampérométriques. De nombreux composés organiques peuvent également être déterminés par polarographie ou par voltampérométrie.

En général pour accroître la polarisation, les électrodes utilisées dans ces méthodes sont des *microélectrodes* de quelques millimètres carrés au maximum.

La variable potentiel d'excitation est transmis grâce à une cellule contenant une microélectrode. Il en résulte alors un courant de réponse. Plusieurs types de potentiels peuvent être émis : les potentiels peuvent varier en fonction du temps de façon linéaire, ou comme la somme d'une fonction carrée et d'une fonction linéaire, comme une fonction carrée croissante ou bien encore de façon triangulaire.

Historiquement la première méthode est celle où le potentiel varie de façon linéaire par rapport au temps. En général le potentiel croît ou décroît de 2 à 5 mV/s. Le courant résultant est en général en milliampère, fonction du potentiel appliqué à l'électrode.

Dans les années soixante, les méthodes de pulsation polarographiques (qui appartiennent aux méthodes voltampérométriques), apparurent. Ces méthodes se révélèrent bien plus rapides et efficaces que les méthodes spectroscopiques.

1.3.2.2.2. Principe de mesure

Selon le besoin de l'utilisateur, l'appareil analyse jusqu'à 8 éléments parmi les suivants : Cuivre, Cadmium, Chrome 3, Chrome 6, Fer, Nickel, Plomb, Zinc.

L'automate est doté d'un dispositif de gestion des seuils d'alarmes en cas de pollution accidentelles.

1.3.2.2.3. Principe d'analyse

L'automate utilise la technique électrochimique de la polarographie, qui est la seule méthode fiable et suffisamment sensible pour répondre aux besoins de l'analyse des métaux lourds.

C'est une méthode de mesure fondée sur l'interprétation d'une courbe intensité potentielle sur l'électrode à goutte de mercure pendante.

La réponse obtenue est un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des composés présents dans le milieu ou présent dans la goutte de mercure. Cette courbe détermine deux grandeurs pour chaque espèce dosée : un potentiel identifiant le type de métaux lourds et un courant donnant la concentration de métaux lourds.

1.3.2.2.4. Avantage des méthodes voltampérométriques.

Ces méthodes ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon.

Cette méthode est très largement utilisée par les chimistes pour des études fondamentales d'oxydoréduction, d'adsorption, et de mécanismes transferts électroniques.

Depuis les années cinquante ces méthodes analytiques sont largement supplantées par les méthodes spectrométriques (où le traitement numérique est plus efficace) mais les méthodes voltampérométriques restent pratiques pour la recherche de la présence de certaines molécules.

1.3.2.2.5. Inconvénient de ces méthodes

Ces méthodes nécessitent un dosage et une pesée précise des échantillons. En plus, les microélectrodes sont assez fragiles et nécessitent un maniement attentif, [7].

I.3.2.3. Colorimétrie : Spectrophotométrie

I.3.2.3.1. 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 xenon-flash, réseaux holographiques à champ plan, etc., mais surtout un traitement multivariable des données (chimométrie).

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert, (i):

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

où I° est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et I celle en sortie d'échantillon, [5].

I.3.2.3.2. Applications

- Métaux dosés : Cr^{6+} complexé avec le DPC (1,5- diphénylcarbazide en solution acide ; Fe^{3+} directement; Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc. complexés avec le PAR (pyridylazorésorcinol) ; 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.

I.3.2.3.3. 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.

I.3.2.3.4. 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.

I.3.2.3. Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques

La spectrométrie par absorption permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm). La méthode est quantitative et relative, il faut donc faire un étalonnage.

I.3.2.3.1. Avantages

C'est une méthode très sélective (pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues), la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.

I.3.2.3.2. Limites

Les concentrations doivent être à l'échelle de traces pour rester dans le domaine de Beer-Lambert, l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments en solution afin de choisir une source adaptée, et enfin les réglages préliminaires se fondent sur des paramètres pas toujours indépendants.

La spectrométrie par émission présente deux avantages majeurs face à l'absorption atomique :

- certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et avec moins d'interférences chimiques
- l'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans la spectrométrie d'émission. Ainsi, plusieurs éléments peuvent être dosés en même temps.

On peut donc rapidement gagner en temps et en argent avec cette méthode, même si, au départ, un spectromètre d'émission coûte plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique, [5].

I.3.2.4. Spectroscopie de Fluorescence X

I.3.2.4.1. Principe de la méthode

La méthode d'analyse élémentaire par fluorescence X permet de détecter des éléments dont le numéro atomique est compris entre 5 (Bore), 9 (Sodium) ou 13 (Aluminium) selon les appareils et 92 (Uranium). Cette analyse non destructive s'effectue à partir d'échantillons solides ou liquides, n'ayant pas subi de préparation ou ayant subi une préparation simple.

La spectroscopie de fluorescence X est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les atomes constituant la matière. Les rayons X utilisés sont de longueurs d'onde comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angström. Comme ces longueurs d'onde sont de l'ordre de la taille d'un atome, les interactions avec les atomes sont relativement fortes. Elles se produisent avec les électrons fortement liés des atomes (couches profondes K, L, M, etc.), et elles conduisent à l'expulsion de ces électrons (ionisation) par effet photoélectrique, ainsi qu'à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique des atomes étudiés, qui va permettre de les identifier (aspect qualitatif) : c'est le phénomène de fluorescence X. La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale (aspect quantitatif), [5].

1.3.2.4.2. Appareillage existant

Il existe deux types d'appareils commercialisés:

- les appareils à dispersion de longueur d'onde
- les appareils à dispersion d'énergie.

1.3.2.4.3. Préparation des échantillons

Lorsque l'on veut analyser des teneurs en chrome dans des solides, on prélève un échantillon que l'on irradie, après l'avoir éventuellement traité (technique des perles, technique des pastilles).

L'analyse des métaux présents dans les fumées utilise des filtres sur lesquels on récupère les poussières.

L'irradiation se fait alors directement sur le filtre.

Les liquides, enfin, sont placés dans des cuves que l'on irradie par dessous.

1.3.2.4.4. Application au domaine des métaux lourds

L'analyse par fluorescence X est utilisée pour doser les métaux lourds dans les sols, les fumées (après leur récupération sur des filtres), et beaucoup plus rarement, dans les liquides car il existe des méthodes plus performantes pour ces derniers.

I.4. Conclusion

Après la revue des différents composés chromés, la toxicité du chrome hexavalent est indiscutable, il serait judicieux d'éviter de polluer l'environnement avec ces composés. La diversité des méthodes éventuelles pour le dosage du chrome ne traduit pas réellement la possibilité de sa quantification, car une méthode aussi simple que le titrage peut être écarté en se heurtant au manque de réactifs.

CHAPITRE II

Le chromage

II.1. Introduction

Le travail réalisé au cours de ce mémoire concerne la boue issue de Complexe Pelles et Grues (C.P.G) de Constanine.

Afin de mieux cerner les caractéristiques de cette boue, nous avons effectué un stage d'une semaine dans ce complexe. A la fin de ce stage, nous avons récupéré une quantité de boue que nous avons emmenée au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université 8 mai 1945 Guelma pour effectuer différentes analyses d'abord pour la caractériser puis pour en extraire le chrome.[8]

II.2. Présentation de l'usine

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 ALGERIE 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.

Le Complexe Pelles et Grues, qui occupe une superficie globale de 550.000 m² (dont 140.000 m² 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.

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

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

Le stage que nous avons effectué dans l'un des laboratoires du C.P.G, nous a permis d'assister au chromage de vérins et au zingage de pièces de petites dimensions. De plus, nous avons suivi les procédés de récupération et le stockage des boues

II.3. Procédés de chromage

Le chromage 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. 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.

II.3.1. Le chromage décoratif

Il 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. [4]

II.3.2. Le chromage dur

Il 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, etc.). 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.). [4]

II.4. Types de bains

II.4.1 Bains autorégulés

Désignés par S.R.H.S. (Self Regulating High Speed), ces bains contiennent les anions SiF_6^{2-} , sous forme de fluosilicate de potassium, $\text{K}_2 \text{SiF}_6$ et SO_4^{2-} , sous forme de sulfate de strontium ; ce

dernier maintient, lorsqu'il est en excès, une quantité d'ions SO_4^{2-} constante. Une partie du strontium peut également être incorporée sous forme de chromate de strontium, SrCrO_4 . Le rendement cathodique peut atteindre trente pour cent et le pouvoir couvrant est nettement amélioré.

L'inconvénient principale tient, comme précédemment, dans la corrosivité des bains vis-à-vis des pièces et des matériels.

Grâce aux catalyseurs fluorés, il est possible de déposer du chrome et d'envisager des traitements en vrac.

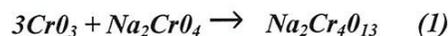
La formule du bain est donnée dans le tableau suivant :

Tableau. II.1. Composition du bain AUTOREGULE

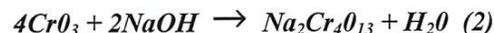
CrO_3	250 g/l
K_2SiF_6	18 g/l
SrSO_4	1 g/l
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10 g/l
SrCrO_4	2,5 g/l

II.4.2. Bain au tétrachromate

Ce bain est plus connu sous le nom de "Bornhauser". Il permet d'envisager de chromer directement des métaux, dont l'aluminium. La composition est caractérisée par l'existence de tétrachromate de sodium qui est formé "in situ" par neutralisation partielle de l'acide chromique avec de la soude, du carbonate de sodium, du chromate et du bichromate de sodium. Le composé ainsi obtenu, de formulation $\text{Na}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$, obéit vraisemblablement à l'équilibre suivant



La stabilité du tétrachromate étant favorisée par une faible température et beaucoup de CrO_3 libre. Sa formation est due principalement à la réaction de deux molécules de soude et de quatre molécules d'anhydride chromique selon l'équation (2) :



La formule du bain est donnée dans le tableau suivant :

Tableau. II.2. Composition du bain au TETRCHROMATE

CrO₃	320 g/l
NaOH	46 g/l
H₂SO₄	0,625 g/l
Cr₂O₃	6,25 g/l

Les anodes sont en plomb antimonié. Les densités de courant appliquées sont élevées. Du fait d'un rendement plus favorable que pour les bains précédents.

Ces bains fonctionnant à température ambiante; un refroidissement peut s'avérer nécessaire pour compenser l'élévation de température préjudiciable à la stabilité du tétrachromate. Le dépôt étant mat, il doit être avivé pour être brillant. Sa dureté est plus faible, mais il bénéficie d'une meilleure ductilité. Des variantes de composition ont été proposées qui conduisent à l'obtention directe d'un aspect brillant.

II 4 3 Bain au chrome trivalent

Les bains classiques formulés à partir des composés du chrome hexavalent présentent les principaux inconvénients suivants :

toxicité, ce qu'impose des aspirations et traitements de rejets appropriés et faible vitesse de dépôt. La simple application de la loi de Faraday montre que le remplacement de Chrome VI par chrome III, toutes choses étant égale par ailleurs, doit permettre une vitesse double, en outre, les effluents ne réclament plus de réduction préalable. Les sels de chrome les plus cités sont : Cr₂ (SO₄)₃.6H₂O et le CrCl₃.6H₂O.

En ce qui concerne le chrome décor, il semble que le seul bain à base chrome trivalent qui ait atteint une exploitation industrielle, soit un procédé développé par (Albright et Wilson). La formule du bain est donnée dans le tableau suivant :[9]

Tableau. II.3. Composition du bain au chrome trivalent

Chrome métal	20g/l
Complexant	80ml/l
Agent mouillant	1ml/l
pH	2 à 3
Densité de courant	8 à 10A/dm ²

Ce dépôt possède une couleur sombre tirant vers le "gris noir". Comme particularité, on note une très faible variation de la vitesse avec la densité de courant. En ce qui concerne le chromage "dur", nous pouvons citer le procédé caractérisé par une réduction ménagée d'un mélange acide chromique et sulfurique avec un agent réducteur du type alcool, tel que méthanol.

II.5. Description des étapes de chromage au niveau du C.P.G

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 1.

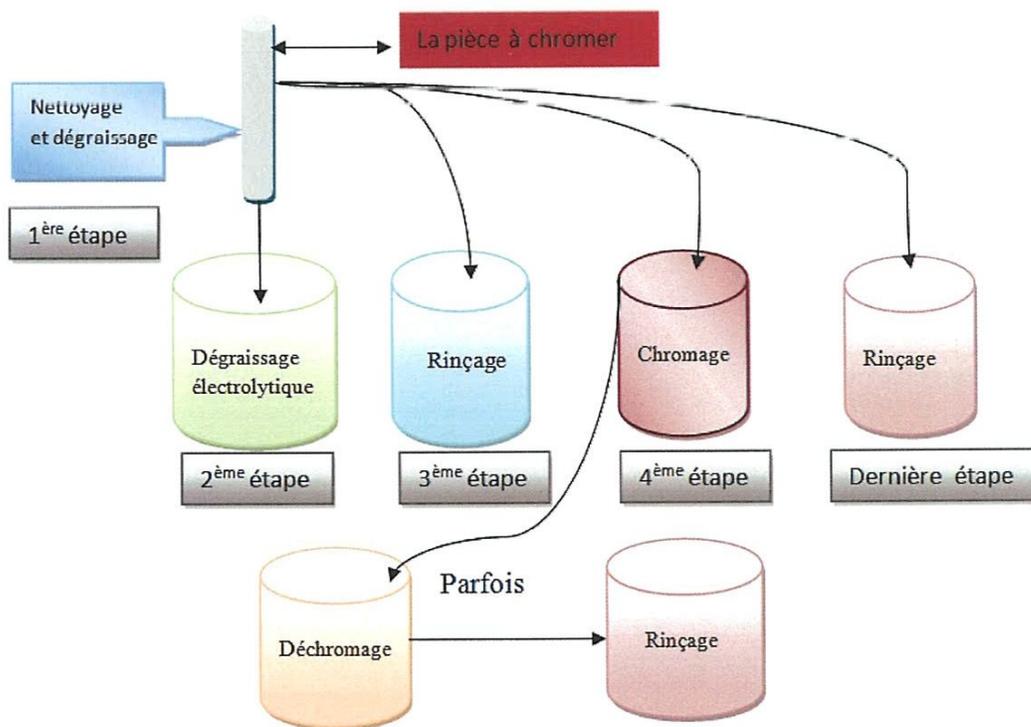


Figure. II.1. Cheminement d'une pièce à chromer dans l'unité de C.P.G

II.5.1. 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 mécanique 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].

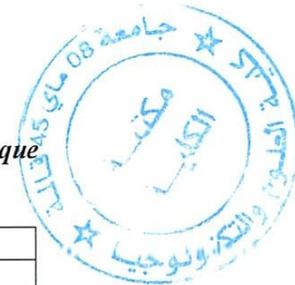
II.5.2. Dégraissage électrolytique

La pièce à dégraisser est placée en cathode dans une solution alcaline. A 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. II.4. Composition du bain de dégraissage électrolytique

Soude caustique	50 g/l
Cyanure de sodium	300 g/l
Tension	8 volts
Densité de courant	10 A/dm ²
Durée du traitement	jusqu'à disparition de la graisse



II.5.3. Rinçage après dégraissage

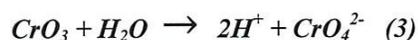
Le film alcalin entraîné à la surface des pièces dégraissées est éliminée par des rinçages énergiques :

- Rinçage à l'eau chaude (environ 60°C).
- Rinçage énergétique en eau courante froide brassée à l'air comprimé.

II.5.4. le chromage

II.5.4.1. Bain d'acide chromique –acide fluosilicique

L'électrolyse est une solution aqueuse d'anhydride chromique (CrO₃) donnant l'acide chromique (H₂CrO₄) 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 SiF₆²⁻.

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).

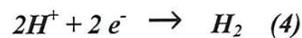
Avec une température de 55° et une densité de courant de 50 A /dm² on atteint avec un bain à SO₄²⁻ un rendement de 18% tandis que dans les mêmes conditions le rendement du bain à Sif₆²⁻ est de 26%. Il en résulte que pour l'obtention de couches de même épaisseur la durée de chromage est réduite. En outre, la dureté des dépôts de chrome obtenue avec les bains à Sif₆²⁻ est légèrement supérieure à celle des dépôts obtenus avec les bains à SO₄²⁻.

L'intérêt économique des bains à Sif₆²⁻ est controversé, il serait d'un entretien plus délicat et d'une durée inférieure aux bains classiques à SO₄²⁻, une étude systématique a été entreprise à ce système et conclut que l'épuisement prématuré dans des bains à Sif₆²⁻ ne peut être imputable qu'aux impuretés constituées par d'assez grandes quantités de fer provenant de traitement incorrect, [8].

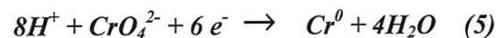
II.5.4.2. Réactions aux électrodes

a) A la cathode

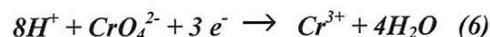
Dégagement de l'hydrogène, [8]



Dépôt de chrome

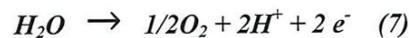


Réduction du Cr⁶⁺



b) A l'anode

Dégagement de l'oxygène



Réoxydation de Cr³⁺



II.5.5. Rinçage après chromage

Au sortir du bain de chromage, on élimine le film visqueux entraîné 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].

II.5.6. 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.

II.5.7. Traitement des effluents liquides

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

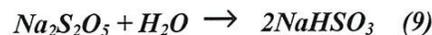
- Deux bacs collecteurs pour les eaux qui ont un pH acide et alcalin.
- Un bac de réduction des eaux chromatées.
- Un bac de neutralisation.
- Et un bain de clarification.

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 1 m³ 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].

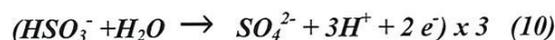
II.5.7.1. Réduction du chrome (VI) en chrome (III)

Pour la réalisation pratique de la réduction du chrome hexavalent contenue dans les effluents, plusieurs réducteurs sont utilisés : l'anhydride sulfureux (SO₂), le métabisulfite de sodium

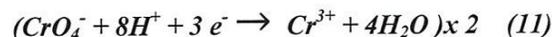
(Na₂S₂O₅) et le sulfate ferreux. Au niveau de l'unité C.P.G c'est le bisulfite de sodium qui est utilisé. Le bisulfite de sodium s'obtient à partir de l'hydrolyse du métabisulfite de sodium suivant la réaction :



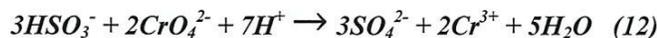
oxydation de HSO₃ :



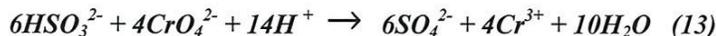
-Réduction de Cr⁶⁺



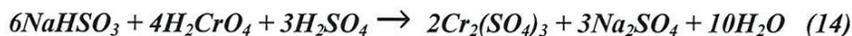
-Réaction global



-En multipliant par deux on obtient :



-la réaction globale est :



Cette réaction ne se déroule qu'en présence d'un excès d'ions (H_3O^+), ce qui nécessite un contrôle permanent du pH (pH<2.5) par addition d'acide sulfurique où la réaction est instantanée. 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 détoxication de l'acide sulfurique.

II.5.7.2. 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 NaOH qui est plus facile à manipuler et à doser.

Au niveau de C.P.G c'est le NaOH qui est utilisé, [8].



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



II.6. 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 dernier lieu 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 hermétique, afin d'éviter leur dissolution par les eaux pluviales vu leur toxicité assez élevée.

II.7. Conclusion

Le procédé de chromage est bien pensé pour ne généré 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. Cette boue 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 vu environnemental, constitue l'objectif de ce travail.

CHAPITRE III

Protocoles expérimentaux

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 sont exposé en détails. Avant d'entreprendre les tests décrits ci-dessus, nous savions bien sûr que la boue contenait du chrome, mais nous n'avions aucune idée sur la nature des autres éléments qui pourraient être présent dans cette boue.

III.2. Caractérisation de la boue

III.2.1. *Caractérisation physico-chimique*

III.2.1.1. Détermination de la matière sèche et la teneur en eau

Afin de déterminer la teneur en matière sèche de la boue, une masse m de boue a été mise dans l'étuve à 105°C pendant 24h, la boue a été ensuite pesée juste à la sortie de l'étuve (on remarque une augmentation progressive de la masse de la boue au fur et à mesure que le temps s'allonge au sortir de l'étuve, du à l'absorption de l'humidité de l'air). 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

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

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

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

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%

$$T_s = (\text{la masse sèche/la masse humide}) \times 100 \quad (3)$$

III.2.1.2. Détermination de la densité

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

a) La densité apparente

Un récipient cylindrique a d'abord été pesé à vide, sa masse est noté 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. A 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 (3).

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

Avec ;

r : Rayon du récipient

L : La hauteur du récipient

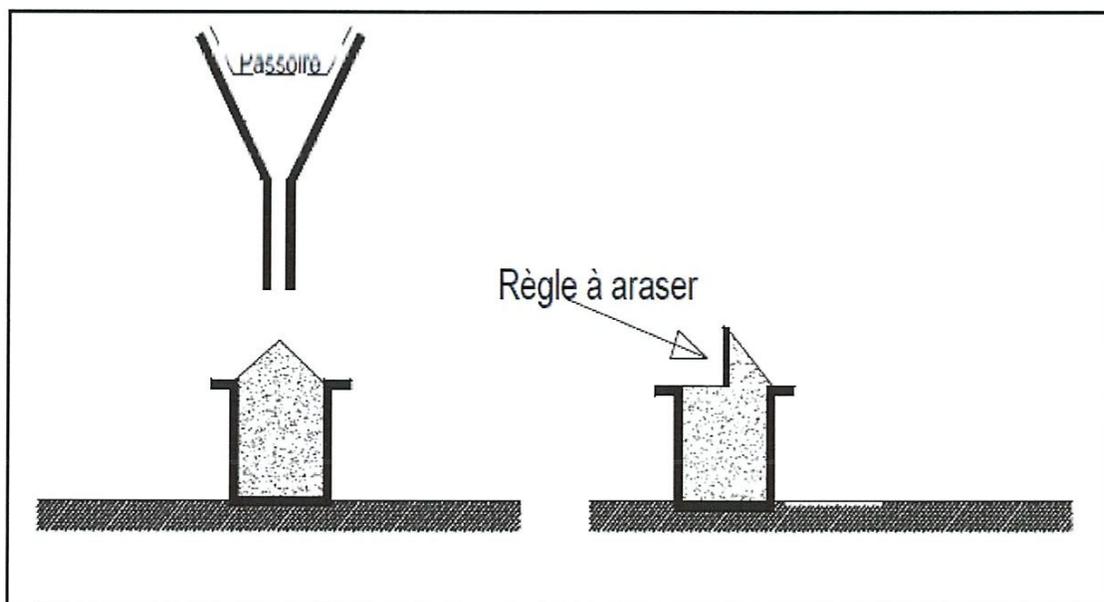


Figure. III.1. Détermination de la densité apparente

b) 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 20g 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. A la fin, on vide complètement la fiole et on la remplit d'eau distillée sans boue pour effectuer une nouvelle pesée.[11]. La densité absolue est calculée selon l'équation suivante :

$$D = (g_1 - g_0) / [(g_1 - g_0) - (g_2 - g_1)] \quad (5)$$

Avec ;

g_0 = poids de la fiole vide + son bouchon.

g_1 = poids de la fiole + la boue.

g_2 = poids de la fiole + boue + eau distillée.

g_3 = poids de la fiole + eau distillée.

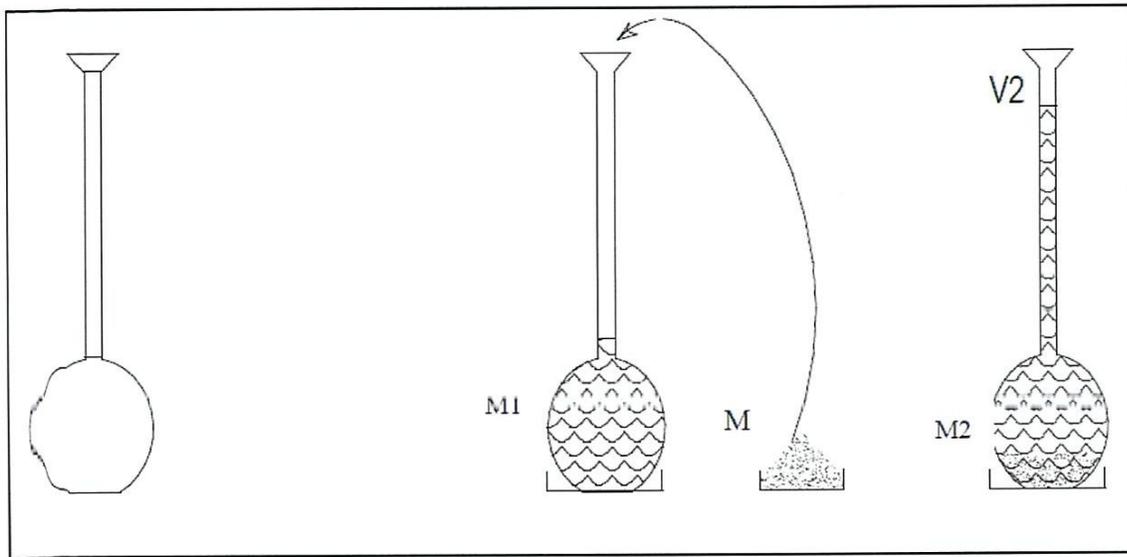


Figure. III.2 détermination de la densité absolue de la boue

III.1.1.3. 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.

III.1.1.4. Analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains qui constituent un granulat. Pour cela, l'analyse consiste à séparer et classer à l'aide de tamis ces grains selon leur diamètre. Les grains ainsi isolés peuvent être pesés pour déterminer la proportion de chacun dans le granulat, la représentation graphique de l'analyse permet d'observer et d'exploiter ces informations très simplement, [11].

Le refus désigne la partie des grains retenus dans le tamis.

Le tamisât ou le passant désigne la partie qui traverse le tamis.

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.

III.2.2. L'extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition

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. L'extraction du chrome a suivie plusieurs étapes, figure III.3.

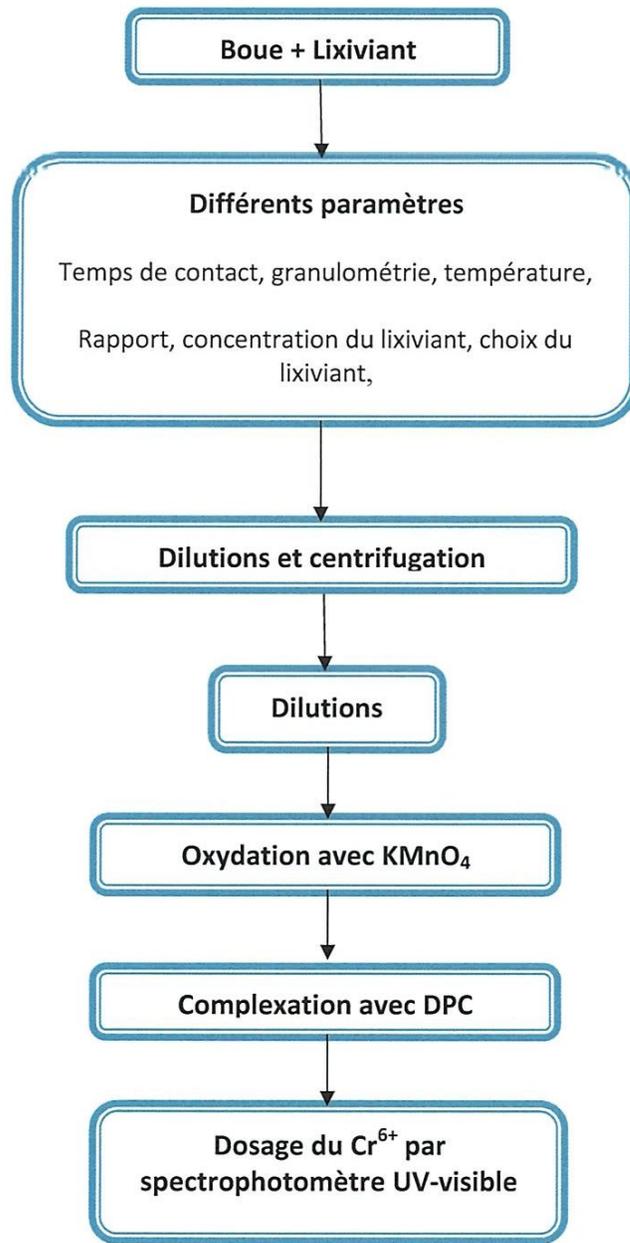


Figure.III.3. Les étapes d'extraction et de dosage du chrome

- 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 Cr^{3+} au Cr^{6+} au permanganate de potassium,
- 4- Compléxation à la diphényle carbazide,
- 5- Dosage au spectrophotomètre visible à $\lambda = 540$.

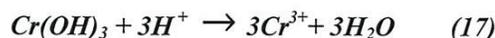
III.2.2.1. Protocole de la lixiviation

La lixiviation peut être un processus naturel, mais l'homme a reproduit ce phénomène dans les laboratoires pour noter les résultats et établir des conclusions.

La lixiviation d'un solide correspond à l'extraction d'un ou plusieurs éléments/composés solubles par la dissolution des métaux avec un lixiviant spécifique. Le choix des agents lixivians dépend de plusieurs facteurs dont la nature, le coût des réactifs, etc.

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons choisi d'effectuer une lixiviation acide car elle a été beaucoup plus rapportée que la lixiviation alcaline.

L'attaque acide de la boue se fait selon la réaction suivante [12] :



III.2.2.1.1. Le choix du lixiviant

Nous avons choisi d'utiliser un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique pour leur disponibilité au laboratoire, pour leur bas prix par rapport aux autres acides que nous pourrions utiliser, et pour leur efficacité quant à la solubilité du chrome contenu dans la boue, [13].

III.2.2.1.2. facteurs agissant sur la lixiviation

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.

III.2.2.2. 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 3000 tr/min pendant un temps suffisant pour voir la séparation de la phase solide et liquide.

III.2.2.3. Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation

Dans les tableaux ci-dessous, sont mentionnées les étapes suivies pour l'étude de l'influence de chacun des paramètres cités. La seule différence réside dans les rapports choisis, temps de centrifugation et la dilution.

Tableau.III.1 protocole de lixiviation 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/ 10 ml d'acide			
Dilution avant centrifugation	10%			
Centrifugation	20 min			
Dilution avant oxydation	100%	100%	100%	200%
Prélèvement après oxydation	5 ml			

Tableau.III.2. protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du rapport ???

Rapport	10 ml d'acide / 10 g de boue	10 ml d'acide / 4 g de boue	10 ml d'acide / 2 g de boue
Dilution avant centrifugation	10%		
Centrifugation	20 min		
Dilution avant oxydation	510%	510%	200%
Prélèvement après oxydation	5 ml		

Tableau.III.3. protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du Lixiviant

Mélange préliminaire	Boue + HNO ₃	Boue + LIX 1	Boue + LIX 2	Boue + HCL
Rapport	1g de boue/ 10 ml d'acide			
Dilution avant centrifugation	10%			
Centrifugation	20 min			200 min
Dilution avant oxydation	100%	100%	100%	100%
Prélèvement après oxydation	5 ml			

N.B

LIX1: (10ml HNO₃+ 5mlHCl) 2/1

LIX2: (3mlHNO₃ + 9mlHCl) 1/3

Tableau.III.4. protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la température

Température	18°C	35°C	40°C	45°C
Rapport	1g de boue/ 10 ml d'acide			
Dilution avant centrifugation	10%			
Centrifugation	20 min	20 min	200 min	80min
Dilution avant oxydation	100%	100%	100%	100%
Prélèvement après oxydation	5 ml			

Tableau.III.5. protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence du temps de contact

Temps	10 min	20 min	60 min	120 min	1440 min
Rapport	1g de boue / 10 ml d'acide				
Dilution avant centrifugation	10%				
Centrifugation	20 min				
Dilution avant oxydation	20%	20%	100%	200%	200%
Prélèvement après oxydation	5 ml				

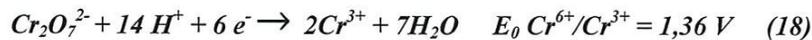
Tableau.III.5. protocole de lixiviation et de dosage du chrome pour l'étude de l'influence de la concentration du lixiviant

Concentration	10%	30%	50%	70%	90%
Rapport	1g de boue / 10 ml d'acide				
Dilution avant centrifugation	10%				
Centrifugation	20 min				
Dilution avant oxydation	10%	10%	10%	100%	100%
Prélèvement après oxydation	5 ml				

III.2.2.4. Dosage du chrome (III) dans le lixiviat**a) Oxydation du Cr^{3+} en 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. Nous avons suivi le protocole de dosage qui figure dans la [7]

Aussi, nous oxydons le Cr^{3+} en Cr^{6+} avec KMnO_4 puis, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, nous déterminons la concentration du Cr^{6+} oxydé en utilisant une courbe d'étalonnage 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) 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 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) à diverses concentrations. On trace la droite passant au plus près d'un maximum de points, figure.III.5.

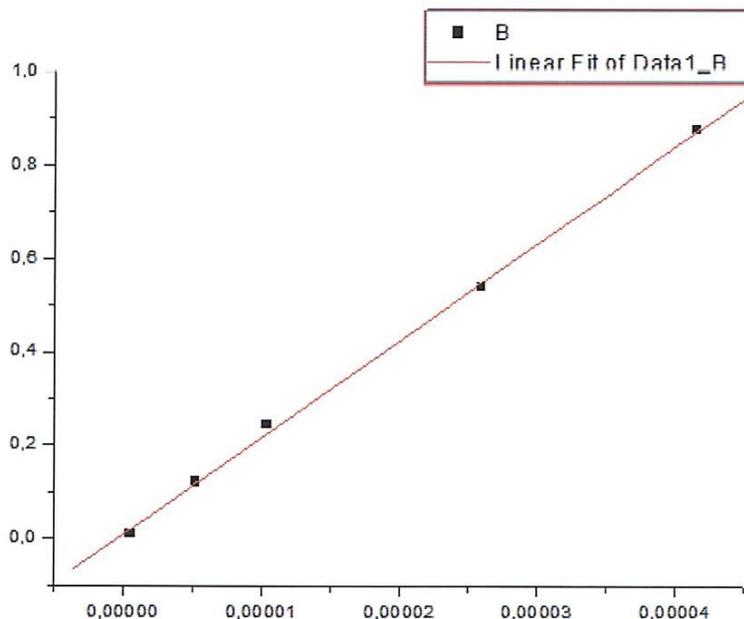


Figure.III.4. Courbe d'étalonnage

c) Complexation du chrome hexavalent

Les solutions contenant 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-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 diphénylcarbazonne. Ces deux composés se combinent ensuite pour former un complexe de chrome trivalent / diphénylcarbazonne contenant le chromogène magenta ($\lambda = 540 \text{ nm}$). Le processus de réaction n'est pas totalement expliqué. Le tableau suivant comporte le résumé du protocole de complexation.

Tableau III.7. Le protocole de complexation

Lixiviat	5 ml
1,5-diphénylcarbazine	0,2 ml
H_2SO_4 1 M	0,4 ml
Eau distillée	0,4 ml
Temps de réaction	Au-delà de 10 min

d) Mesure de l'absorbance au spectrophotomètre visible

Le spectrophotomètre utilisé est de type NV202 présenté par la Figure III.5. Il effectue des mesures d'absorbance sur un domaine allant de 300 jusqu'à 900 nm. [14]



Figure III.5. Spectrophotomètre NV 202 [15]

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.

a) Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge

La préparation des échantillons suit le protocole classique concernant la préparation d'un échantillon solide, à savoir :

Préparation d'une pastille de Bromure de potassium KBr en broyant ce sel et en le pressant dans un moule à l'aide d'une presse mécanique. Cette pastille représente l'échantillon blanc, nous avons alors, mélangé du KBr avec chaque échantillon avec un rapport massique de 300 : 1. Les mesures ont été sur un spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier (Jasco FTIR-4100).

pour l'étude de notre boue, nous avons utilisé une quantité de boue de la plus faible granulométrie que nous avons mélangé au KBr pour faire la pastille qui a été ensuite étudié par spectrophotométrie infrarouge sur un intervalle variant de 4000 à 400 nm. Le second échantillon étudié est le résidu de l'étape de centrifugation (après l'attaque au mélange acide chlorhydrique/acide nitrique pendant un temps de contact d'une heure) qui a été ensuite séché puis mélangé au KBr comme dans le cas du premier échantillon.

III.2.2.5. Dosage du chrome dans la boue solide par absorption atomique

Vu l'absence d'appareil à absorption atomique au niveau de l'université de Guelma, nous avons choisi sept éléments, qui en fait des métaux lourds utilisés couramment dans l'industrie, et avons cherché à connaître éventuellement leur teneurs.

Pour cela nous nous sommes adressés à un laboratoire (O.R.G.M à Boumerdes) pour une analyse qualitative de la boue en question.

Modalités des essais

- Appareillage utilisé : Spectromètre d'absorption atomique AA 240-Type VARIAN
- Seuil de détection de l'ordre de p.p.m
- Méthode de préparation utilisée dans le laboratoire (certifié ISO 9000-2001) par l'organisme certificateur VINCOTTE-Internationale) : attaque acide fluor-chloronitrique
- Etalonnage par solution titrées.

III.3. Conclusion

Parmi les protocoles suivis certains ont été assez compliqués à mettre en œuvre, comme dans le cas de la détermination de la concentration du chrome par potentiométrie. D'ailleurs, cette méthode a dû être abandonnée non seulement pour son inefficacité mais également à cause d'un manque en outil spécifique.

CHAPITRE IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre sont regroupés tous 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, densité et taux d'humidité et matière sèche sont regroupés dans le tableau. IV.1.

Tableau. IV.1. Les résultats des caractéristiques physiques

Paramètres	Résultats	Valeur trouvée dans la littérature
Taux d'humidité	25%	48% ^[18] , 9,57 ^[19]
Taux de matière sèche	75%	75% ^[20] , 52% ^[18]
Densité apparente	0,357 Kg/dcm2	-
Densité absolue	1,62	-
pH	6,89	7,25 ^[20]
Potentiel	18 mV	89.5 mV/ECS ^[18]
Conductivité (à 25°C)	1491 µs/cm	2,54 ds/m ^[20]

On remarque que la boue issue du procédé d'électrodéposition a un taux d'humidité relativement bas elle peut être qualifiée de boue pâteuse.

D'après la conductivité, le pH et le potentiel, et si on se réfère au diagramme de Pourbaix, figure IV.1. on confirme que le chrome dans la boue se trouve sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$, [17]

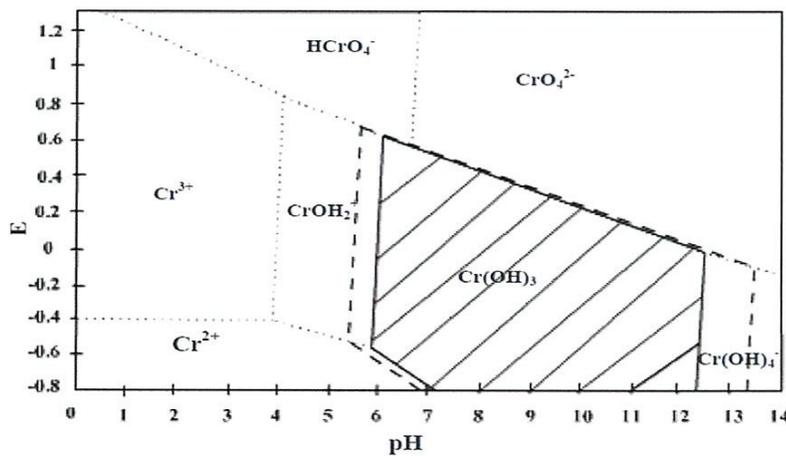


Figure. IV.1 : diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

a) Répartitions granulométriques de la boue

Après le 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 dans le tableau. IV.2 et figure. IV.2.

Tableau. IV.2 Répartitions granulométriques de la boue

Diamètres des tamis (mm)	Refus (%)
0,5	44%
0,4	20,51%
0,2	12,45%
0,1	13,90%
0,05	5,03%
0,02	1,11%

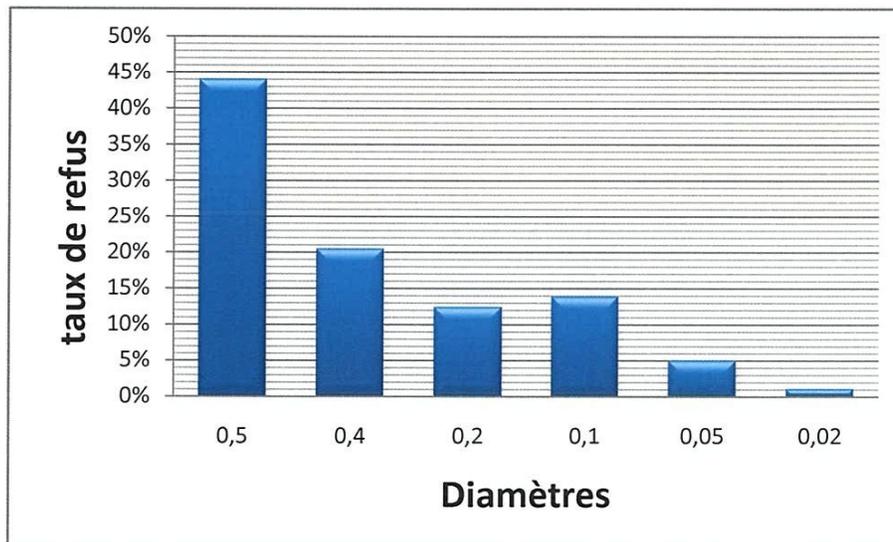


Figure. IV. 2 Répartitions granulométriques de la boue

IV.3. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)

Les résultats d'analyses par spectroscopie infrarouge de la boue telle qu'elle est et celle résultant de la l'opération de centrifugation sont sur la figure. IV.3

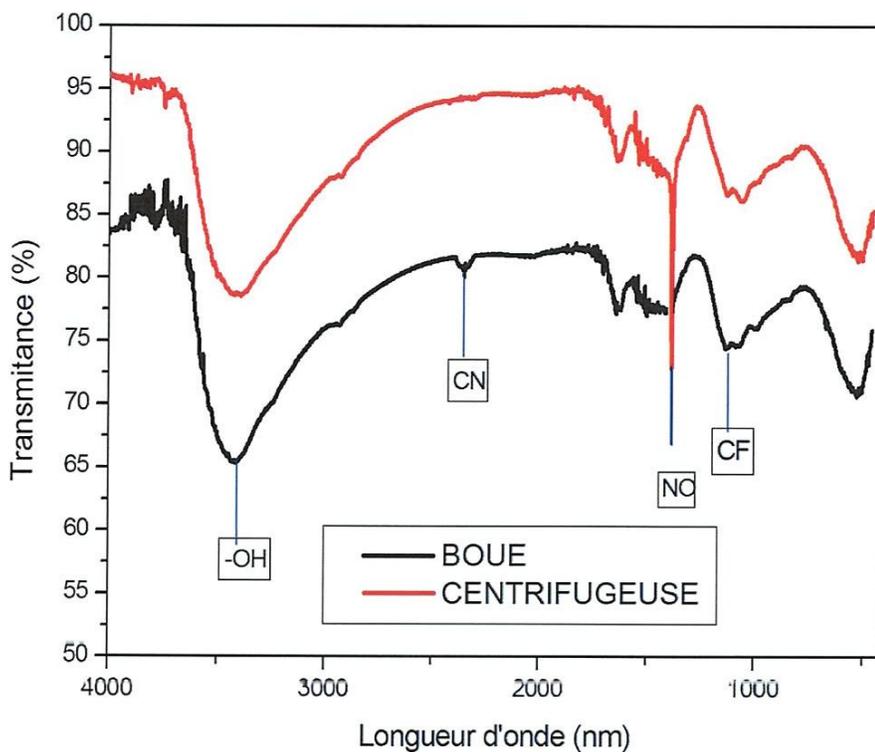


Figure. IV.3 Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)

On remarque d'après les spectres relatifs à la boue de chrome la présence d'un large pic à 3410 correspondant à la vibration de la liaison OH [16]. Ce pic peut être attribué au OH de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. D'autres pic apparaissant à 2343 et 1128 Sont attribués à $\text{C}\equiv\text{N}$ et C-F, respectivement. Les deux pics sont dus au mélange des effluents venant de l'atelier de trempage des pièces à chromer. Ce trempage sert à augmenter la dureté des pièces.

Le spectre relatif à la boue après l'étape de lixiviation à l'acide nitrique et acide chlorhydrique puis centrifugation a généralement les mêmes caractéristiques que celui de la boue primaire, sauf l'apparition d'un pic supplémentaire à 1390 qui peut être attribué à vibration d'étirement de la liaison $\text{N}=\text{O}$. Il est possible que la réaction de l'acide nitrique avec des molécules traces de la boue ait donné un composé nitrosé.

IV.4. Résultats du dosage par absorption atomique

Les résultats sont dans le tableau. IV.3

Tableau. IV.3. Résultats du dosage par absorption atomique

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

Comme prévu, la concentration en chrome est la plus importante. Le pourcentage des autres métaux décroît dans l'ordre suivant :

Fe, Zn, Cu, Al, Ni.

IV.5. Influence des différents paramètres sur l'extraction du chrome

IV.5.1. Influence du temps de contact

Les résultats relatifs à l'influence du temps de contact entre la boue et le lixiviant (dans ce cas HNO_3/HCl : 1/2 rapport volumique) sont regroupés dans le tableau IV.4 et la figure. IV.4

Tableau IV.4. Influence du temps de contact

Temps	10 min	20 min	60 min	120 min	1440 min
Absorbance	0,305	0,292	0,308	0,357	0,319
$[\text{Cr}^{6+}]$ g/5ml d'eau	1,3585E-05	1,2924E-05	1,3811E-05	1,6358E-05	1,4363E-05
$[\text{Cr}^{6+}]$ g/10ml d'acide	0,0391	0,0372	0,198	0,471	0,413

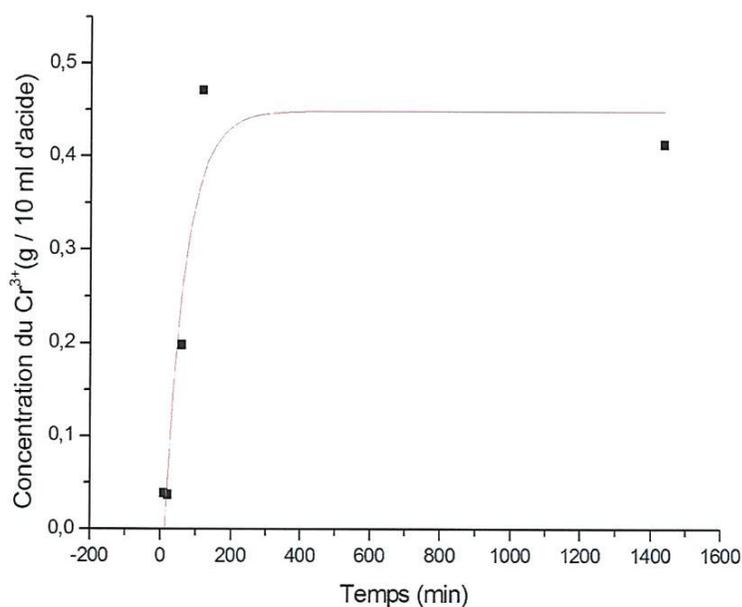


Figure. IV.4. Influence du temps de contact

On remarque d'après la figure et le tableau ci-dessus que l'efficacité de la lixiviation augmente avec le temps, cependant elle atteint une valeur optimale au bout de deux heures de temps de contact.

IV.5. 2. Influence de la concentration de l'acide

Un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (HNO₃/HCl : 1/2 rapport volumique pendant 20 min) a été d'abord dilué puis utilisé en tant que lixiviant pour extraire le chrome de la boue, les résultats sont regroupés dans le tableau IV.5 et la figure. IV.5

Tableau IV.5. Influence de la concentration de l'acide

Concentration	10%	30%	50%	70%	90%
Absorbance	0,077	0,144	0,45	0,591	0,509
[Cr ⁶⁺] g/5ml d'eau	3,0123E-06	6,1752E-06	2,1242E-05	2,8335E-05	2,4327E-05
[Cr ⁶⁺] g/10ml d'acide	0,0043	0,0088	0,0305	0,408	0,35

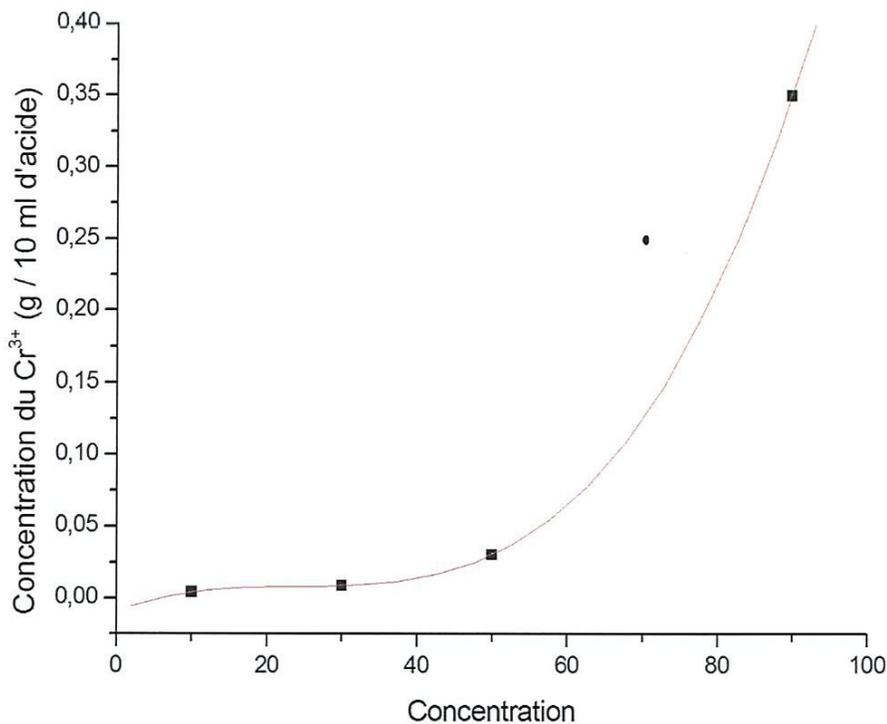


Figure. IV.5. Influence de la concentration de l'acide.

Nous sommes tentés de croire que l'extraction du chrome est meilleure, lorsque la concentration de l'acide augmente. Or ce n'est pas le cas puisque nous avons constaté que l'extraction est maximale lorsque la concentration est de 70 %, mais, qu'au-delà, elle chute.

on ne le voit pas sur la figure IV.5.

IV.5.3. Influence de la granulométrie

Les résultats relatifs à l'influence de la granulométrie entre la boue et le lixiviant (HNO₃/HCl : 1/2 rapport volumique pendant 20 min) sont regroupés dans le tableau IV.6 et la figure. IV.6

Tableau IV.6. Influence de la granulométrie

Diamètres (mm)	d > 0,02	d > 0,05	d > 0,2	d > 0,4	d > 0,5
Absorbance	0,218	0,249	0,308	0,438	0,292
[Cr ⁶⁺] g/5ml d'eau	9,3071E-06	1,0699E-05	1,3806E-05	2,0638E-05	1,2924E-05
[Cr ⁶⁺] g/10ml d'acide	0,134	0,154	0,198	0,594	0,0372

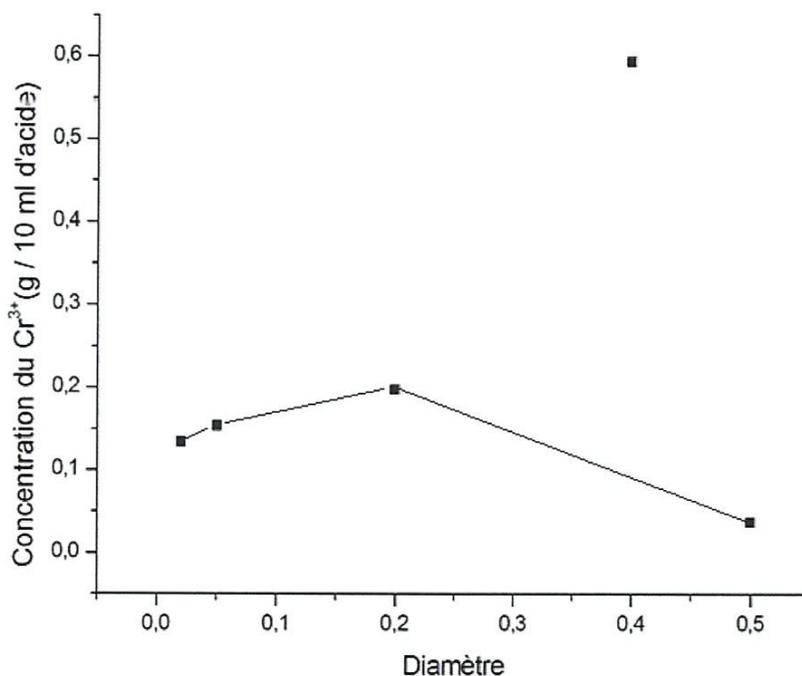


Figure. IV.6. Influence de la granulométrie sur l'efficacité de l'extraction

Il paraît que la taille des grains n'a que peu d'influence sur le processus d'extraction du chrome de la boue. En effet la quantité de chrome lixiviée dans le cas des grains grossiers et ceux correspondant à la plus faible granulométrie ne sont pas très éloignés. Cette remarque peut être imputée 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.

IV.5.4. Influence du lixiviant

Pour l'étude de l'efficacité du lixiviant nous avons testé différentes proportions de l'acide chlorhydrique et nitrique sans oublié d'utiliser chacun de ces acides seul. Ce lixiviant été ensuite mélangé à une quantité de boue pour l'extraction du chrome.

Les résultats sont réunis dans le tableau. IV.7 et la figure. IV.7

Tableau IV.7. Influence du lixiviant

Mélange préliminaire	boue + HNO ₃	boue + LIX1	boue + LIX2	boue + HCL
Absorbance	0,281	0,258	0,329	0,369
[Cr ⁶⁺] g/5ml d'eau	1,2440E-05	1,1172E-05	1,4918E-05	1,6965E-05
[Cr ⁶⁺] g/10ml d'acide	0,179	0,16	0,214	0,244

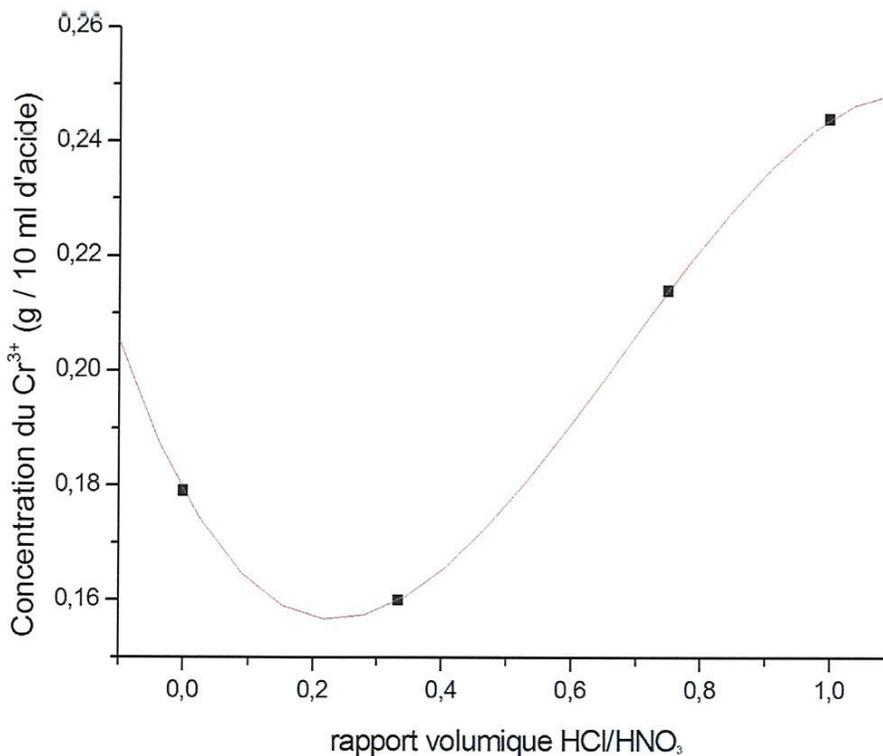


Figure. IV.7. Influence du lixiviant

D'après le graphe, il s'avère que l'acide chlorhydrique, utilisé seul donne d'excellent résultats. Bien que le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (1/2 rapport volumique) choisi pour conduire l'investigation sur les autres paramètres ait donné le plus faible taux d'extraction du chrome à partir de

la boue, cela n'implique pas son exclusion car d'abord la différence d'efficacité de chacun des mélanges n'est pas très grande et en plus un compromis restera toujours à faire quant au choix du lixiviant le plus économiquement rentable.

IV.5.5. Influence du rapport

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 la boue ont été mélangées à 10 ml de lixiviant (HNO_3/HCl : 1/2 rapport volumique) puis mises sous agitation pendant 20min. Les résultats sont regroupés dans le tableau. IV.8 et la figure. IV.8 suivants :

Tableau IV.8. Influence du rapport masse de boue/volume du lixiviant

Rapport	10ml lix+ 10g de boue	10ml lix + 4g de boue	10ml lix + 2g de boue
Absorbance	0,029	0,087	0,299
$[\text{Cr}^{6+}]$ g/5ml d'eau	1,3420E-06	3,7623E-06	1,3316E-05
$[\text{Cr}^{6+}]$ g/10ml d'acide	0,966	2,708	0,383

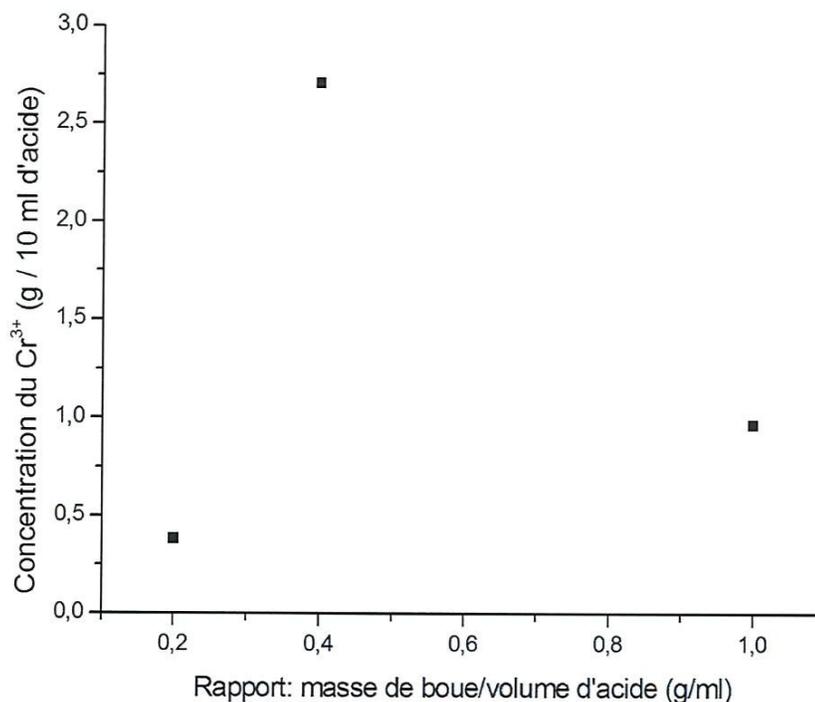


Figure. IV.8. Influence du rapport

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 (qui n'est pas forcément celle du rapport 0,4 g/ml) puis la quantité extraite diminue au delà de cette valeur pour atteindre 0,966 g /10ml d'acide.

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.

VI.5.6. Influence de la température

La température est un facteur important dans n'importe quelle réaction chimique. C'est pourquoi nous avons ^{étudié} investigué l'influence de la température opératoire sur l'efficacité d'extraction du chrome. 1g de boue a été mélangé avec 10 ml de lixiviant (HNO₃/HCl : 1/2 rapport volumique). 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, 35, 40 et 45°C. L'ensemble des résultats est sur le tableau IV.9 et la figure IV.9.

Tableau IV.9. Influence de température

Température	(boue + lix) 18°C	(boue + lix) 35°C	(boue + lix) 40 °C	(boue + lix) 45°C
Absorbance	0,292	0,338	0,429	0,526
[Cr ⁶⁺] g/5ml d'eau	1,29E-05	1,54E-05	2,02E-05	2,52E-05
[Cr ⁶⁺] g/10ml d'acide	0,0372	0,221	0,29	0,362

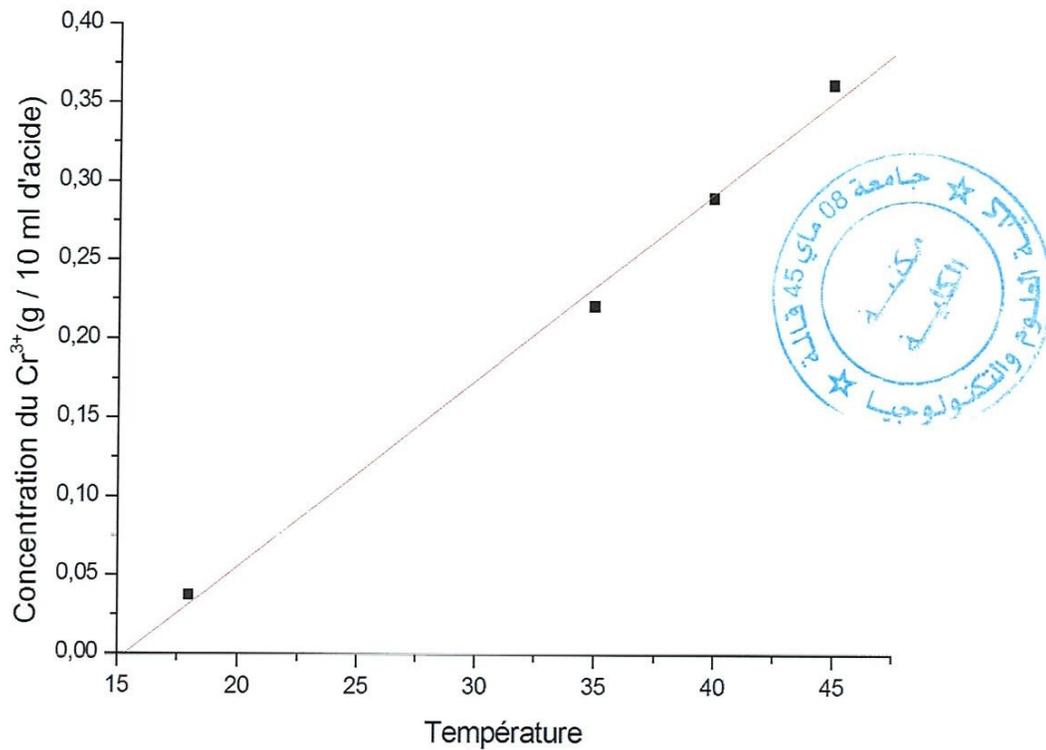


Figure. IV.9. Influence de la température

On remarque qu'il existe une relation linéaire entre la quantité de chrome extraite et la température. Il serait intéressant de calculer l'énergie d'activation de cette réaction elle peut être calculée en utilisant la réaction suivante :

$$E_a = - R (\partial \ln (C) / \partial (1/T)) \quad (6)$$

Avec ;

R la constante des gaz parfait 8,314 J/mole K

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.

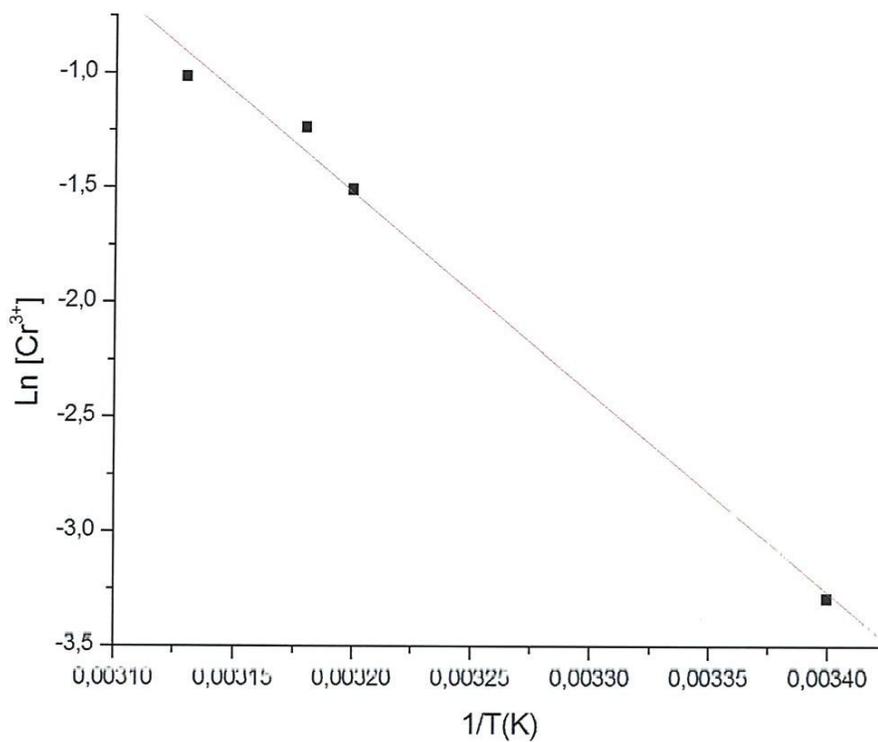


Figure. IV.10. Détermination de l'énergie d'activation

D'après la figure. IV.10 et l'équation (6), le calcul de l'énergie d'activation donne $E_a = 1,23 \cdot 10^4$

IV.6. Conclusion

L'étude qui a porté sur l'influence de différents paramètres sur l'extraction du chrome nous a conduit à déduire les paramètres optimums suivants :

- Granulométrie = 0,4 mm
- Temps de contact = 120 min
- Concentration du lixiviant = 90%
- Lixiviant = HCL
- Rapport = 10 ml d'acide + 4 g de boue
- Température = 45 °C

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail effectué pour la réalisation de ce mémoire est le premier de son genre concernant l'étude de la boue issue du procédé de chromage du complexe SOFAME ex C.P.G de Constantine. Cette étude est relative d'abord à la caractérisation physico-chimique de la boue puis à l'extraction du chrome par lixiviation acide.

La caractérisation de la boue que nous avons établie a montré qu'effectivement cette dernière contient du chrome sous forme de CrOH_3 . En plus, le pourcentage de chrome est assez élevé par rapport à d'autres métaux présents.

L'étude de l'extraction du chrome à partir de la boue a porté sur un certain nombre paramètres opératoires. Cette extraction a été effectuée par lixiviation avec un mélange acide nitrique et acide chlorhydrique. Il en résulte que pour optimiser la quantité de chrome extraite, cette lixiviation doit se faire comme suit :

- Granulométrie = 0,4 mm ; ce qui est économiquement très rentable puisqu'il n'est pas nécessaire d'ajouter une étape de broyage poussée.
- Temps de contact = 120 min ; cette durée est relativement élevée, mais permet une extraction quasi-total du chrome.
- Concentration du lixiviant = 90% et plus ; en effet lorsque le lixiviant est dilué, la quantité de chrome extraite n'est pas très intéressante
- Lixiviant = HCl ; il s'est avéré que l'acide chlorhydrique offre un meilleur rendement. Néanmoins, le lixiviat obtenu n'est pas facilement décantable donc nécessite plus de tours dans la centrifugeuse pour avoir une séparation des phases. Ce phénomène n'est pas observé lorsque qu'on a un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique.
- Rapport = 10 ml d'acide + 4 g de boue ; bien que ce rapport soit relativement faible, la quantité de chrome extraite peut être augmentée avec une hausse de température.
- Température = 45 °C ; une température plus élevée permettrait certainement d'améliorer le rendement d'extraction. Il faudrait cependant que cette augmentation de température soit rentable, car elle nécessite un apport supplémentaire en énergie.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html>, consulté le 22 février 2011
- [2] <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/cr.htm#ixzz1EimJgIEk>. consulté le 22 février 2011
- [3] Headquartered at the National Institute of Environmental Health Sciences NIH-DHHS.
- [4] Techniques de l'ingénieur (le chromage).
- [5] Ecole des Mines de Saint-Etienne. ?
- [6] G.H.JEFFERY, J.BASSET, J.MENDHAM, R.C.DENNY, Quantitative chemical analysis (VOGEL en anglais), google books.
- [7] Analyse chimique quantitative (VOGEL en français).
- [8] Documentation du complexe (SOFAME exé C.P.G. de Constantine).
- [9] LOUIS LACOURCELLE, Information à l'usage du concepteur, le chromage électrolytique.
- [10] Pier Melquiot, Memento de la réglementation environnementale française et européenne, google books.
- [11] Protocole de TP de l'université 8 mai 1945 de Guelma.
- [12] Geoffrey LESPAGNOL, thèse de doctorat ; Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, 2003
- [13] Ming Chen and Lena Q. Ma, Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 65:491–499 (2001).
- [14] BERNARD E. SALTZMAN Microdetermination of Chromium with Diphenylcarbazide by Permanganate Oxidation, Anal. Chem., 1952, 24 (6), pp 1016–1020.
- [15] Mémoire d'ingénieur d'état, thème: étude expérimentale de l'adsorption de différents polluants sur charbon actif préparé à partir de résidus agricole, par Mme Zineb NABTI, juin 2009.
- [16] IR Stabilization of chromium-bearing electroplating sludge with MSWI fly ash-based Friedel matrices.

[17] Abdelah TALIDI , Thèse de doctorat ; Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, juin 2006.

[18] Amel BENHADJI mémoire de magistère ; élimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique, février 2008.

[19] M.A. Abreu, S.M. Toffoli Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics, *Ceramics International* 35 (2009) 2225–2234.

[20] Eylem Kilic, Joaquim Font, Rita Puig, Selime Colak, Deniz Celik, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 456–462