

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE

FILIERE: CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER
SPECIALITE: CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**Elimination du chrome hexavalent des eaux
industrielles par des procédés chimiques**

Présenté par : **Mr AIDOU Kaci**

Soutenu publiquement le 27 /09/2023, devant le jury d'examen composé de:

Mme MOHELLEBI/BOUGHRARA Dalila	Professeur	U.M.M.T.O	Présidente
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	MCA	U.M.M.T.O	Rapporteur
Mme AMEUR/AIDER Nadia	MCA	U.M.M.T.O	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche Physique et Chimie des Matériaux (L.P.C.M), au sein de l'équipe 7: Extraction et séparation membranaires des métaux, de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide précieuse de mon encadreur **Mme MITICHE Lynda épouse KLALECHE**, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO, que je tiens à remercier spécialement pour avoir proposé ce sujet intéressant d'actualité, pour l'accueil qu'elle m'a réservé dans son laboratoire, pour son suivi permanent et sa grande disponibilité et également pour ses conseils judicieux et ses qualités humaines.*

*Je remercie chaleureusement **Mme BOUGHRARA Dalila épouse MOHELLEBI**, Professeur à l'UMMTO, de m'avoir fait honneur de présider le jury de soutenance et d'évaluer ce modeste travail.*

*Mes sincères remerciements vont également à **Mme AIDER Nadia épouse AMEUR**, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.*

Mes remerciements s'adressent également à toute personne de l'entreprise ENIEM qui a contribué au bon déroulement de mon stage.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.

LISTE DES ABREVIATIONS

ENIEM : Entreprise nationale des industries électroménager

OMS : Organisation mondiale de la santé

INERIS : Institut national de l'environnement industriel et des risques

MES : Matières en suspension

Cr : Chrome

Pb : Plomb

Zn : Zinc

Cu : Cuivre

Cd : Cadmium

PO₄³⁻ : Phosphate

pH : Potentiel d'hydrogène

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

ETM : Éléments traces métalliques

SONELEC : Société nationale de fabrication et montage du matériel électrique et électronique

ULM : Unité de lampe de Mohammedia

CAM : Complexe d'appareils ménagers

ABSTRACT

The production of effluents has reached its peak, especially in the industrial sector. In order to reduce this pollution, industrial companies must face numerous challenges in the field of the environment by demonstrating vigilance and implementing an effective management plan.

In this present work, we focused on the liquid discharges from the surface treatment units (ENIEM) in Tizi-Ouzou, particularly hexavalent chromium. The methods currently employed to treat industrial effluents loaded with chromium(VI) generally aim to reduce it to chromium (III) in order to decrease its ecotoxicological impact and then convert it into sludge. Our study is summarized as an optimization of the dechromatation process of effluents that is more cost-effective and environmentally friendly than the process currently used within the company, using ferrous sulfate from pickling baths instead of the currently used sodium bisulfite. The primary goal of this treatment is environmental protection and obtaining water free from heavy metals in accordance with the discharge standards established by regulations

Keywords: Industrial discharges, surface treatment, chemical precipitation, chromium (VI), dechromatation."

RESUME

La production des effluents a atteint son paroxysme notamment dans le secteur industriel et dans l'extraction minière. Dans le but de réduire cette pollution, les entreprises industrielles doivent relever de nombreux défis dans le domaine de l'environnement en faisant preuve de vigilance en mettant en œuvre un plan de gestion efficace.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés aux rejets liquides des unités de traitement de surfaces (ENIEM) de Tizi-Ouzou, particulièrement le chrome hexavalent. Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les effluents industriels chargés en chrome (VI) visent généralement à le réduire en chrome (III) afin de diminuer son impact écotoxicologique et sont ensuite réduits en boues. Notre étude se résume à une optimisation du procédé de déchromatation des effluents plus économique et plus vert que le procédé utilisé actuellement au sein de l'entreprise, en utilisant le sulfate ferreux des bains de décapage, au lieu du bisulfite de sodium utilisé actuellement. L'objectif de ce traitement est essentiellement la protection de l'environnement et l'obtention d'une eau dépourvue de métaux lourds conforme aux normes de rejets édictées par la législation.

Mots clés : Rejets industriels, traitement de surfaces, précipitation chimique, déchromatation chrome(VI).

Sommaire

SOMMAIRE

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

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction	3
I.2. Définition.....	3
I.3. Différents types de pollution.....	4
I.3.1. Pollution de l'eau.....	4
I.3.2. Pollution du sol.....	5
I.3.3. Pollution de l'air.....	6
I.4. Effluents industriels.....	7
I.5. Les boues d'épuration.....	8
I.6. Les métaux lourds.....	8
I.6.1. Définition.....	8
I.6.2. Sources des métaux lourds.....	9
I.7. Méthodes de récupération des métaux lourds.....	10
I.7.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	11
I.7.2. Procédés de transfert liquide-liquide.....	11
I.7.3. Procédés de transfert membranaires.....	12
I.8. Toxicité des métaux lourds.....	12

Chapitre II : Chrome et les procédés de récupération

II.1. Revue sur le chrome.....	15
II.2. Propriétés physico-chimiques.....	15
II.3. Domaines d'utilisation.....	17
II.4. Toxicité du chrome.....	18
II.4.1. Effet du chrome sur la santé.....	18
II.4.2. Effet du chrome sur l'environnement.....	18
II.5. Procédés d'élimination du chrome hexavalent.....	19
II.5.1. Procédés membranaires.....	19
II.5.1.1. Electrodialyse.....	20

II.5.1.2. Nanofiltration.....	20
II.5.1.3. Osmose inverse.....	20
II.5.2. Échange d'ions.....	21
II.5.3. Procédés par précipitation	21

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Présentation générale de l'entreprise ENIEM.....	28
III.1.1. Les unités du complexe d'appareils ménagers.....	29
III.1.1.1. Unité froid.....	29
III.1.1.2. Unité cuisson.....	29
III.1.1.3. Unité climatisation.....	29
III.1.2. Différentes étapes de traitement de surface de l'unité froid.....	29
III.1.3. Chaines de traitement de surface de l'unité cuisson.....	30
III.1.3.1. Chaîne de décapage par immersion.....	30
III.1.3.2. Chaîne de décapage par aspersion.....	30
III.1.3.3. Chaîne de nickelage chromage.....	31
III.1.3.4. Chaîne de zingage.....	31
III.2. Station de neutralisation.....	32
III.2.1. Rejets industriels.....	32
III.2.1.1. Les bassins de réception.....	33
III.2.1.2. Les bassins de traitement.....	33
III.2.2. Traitement des effluents.....	33
III.3. Caractérisation des effluents liquides.....	36
III.3.1. Mesure de la turbidité.....	37
III.3.2. Mesure de pH.....	37
III.3.3. Dosage de phosphate.....	38
III.3.4. Dosage des métaux.....	38

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction.....	41
IV.2. Résultats des analyses des rejets liquides à l'entrée de la station de neutralisation....	41

IV.3. Résultats des analyses des rejets liquides de la station de neutralisation après traitement.....	42
IV.4. Conformité des eaux de rejets aux normes	42
IV.5. Déchromatation des eaux.....	43
IV.5.1. Procédé de déchromatation actuel.....	44
IV.5.2. Procédé de déchromatation envisagé.....	44
IV.6. Traitement du chrome hexavalent par le bisulfite de sodium.....	45
IV.7. Traitement du chrome hexavalent par le sulfate de fer.....	46
IV.8. Volume d'acide sulfurique H ₂ SO ₄ nécessaire pour traiter 2m ³ des eaux chromées.....	47
IV.9. Coagulation-floculation.....	48
IV.9.1. Essais de coagulation-floculation effectués aux valeurs de pH variables.....	49
IV.9.2. Essais de coagulation-floculation effectués à pH fixe en présence et en absence de la chaux	51
IV.10. Détermination du temps de décantation.....	53
IV.11. Comparaison entre le procédé au bisulfite de sodium et le procédé au sulfate ferreux.....	54
Conclusion générale.....	55
Références bibliographiques.....	56
Annexes.....	59

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le début de la révolution industrielle, l'activité humaine ne cesse de générer des quantités considérables des déchets et produits chimiques qui ont un impact dévastateur sur la santé humaine et l'environnement. De nombreuses industries s'activant dans divers domaines (chimie, pétrochimie, tannage de cuir...) produisent des quantités considérables d'effluents industriels qui se déversent dans le cycle de l'eau mettant en péril la biodiversité de milieu contaminé.

De nos jours, la pollution est devenue un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde de l'environnement qui reste un sujet majeur de préoccupation des organisations et des chercheurs. Des contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus exigeante afin d'éliminer ces rejets industriels nocifs. Parmi ces rejets on trouve les métaux lourds qui sont des éléments chimiques ayant généralement une densité supérieure à 5 kg/L, certains sont nécessaires à la vie à l'état de traces et sont néfastes en excès.

La production de ces effluents a atteint son paroxysme notamment dans le secteur industriel (atelier de traitement de surfaces) et dans l'extraction minière. Dans le but de réduire cette pollution, les entreprises industrielles doivent relever de nombreux défis dans le domaine de l'environnement en faisant preuve de vigilance en mettant en œuvre un plan de gestion efficace, comme l'installation des stations de traitement physico-chimique pour les effluents. L'objectif de ce traitement est essentiellement la protection de l'environnement et l'obtention d'une eau dépourvue de métaux lourds conforme aux normes de rejets édictées par la législation.

Les métaux tels que le chrome, le zinc, le nickel et le cadmium sont caractérisés par leur haute toxicité. Compte tenu de leurs présences dans l'environnement, ils représentent un problème majeur notamment pour la survie des espèces vivantes. De ce fait, leur récupération est inévitable et indispensable.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés aux rejets liquides des unités de traitement de surfaces (ENIEM) de Tizi-Ouzou, particulièrement le chrome hexavalent. Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les effluents industriels chargés en chrome (VI) visent généralement à le réduire en chrome (III) afin de diminuer son impact éco-toxicologique et sont ensuite réduits en boues. Notre étude se résume à une optimisation du procédé de déchromatation des effluents plus économique et plus vert que le procédé utilisé actuellement au sein de l'entreprise, en utilisant le sulfate ferreux des bains de décapage, au lieu du bisulfite de sodium utilisé actuellement.

Le présent mémoire est composé des parties suivantes :

- La partie théorique qui englobe deux chapitres :

Dans le premier chapitre, nous allons, tout d'abord présenter des généralités sur la pollution ainsi, en se focalisant sur la pollution par les métaux lourds, leurs origines, leurs effets sur l'environnement et la santé humaine.

Le deuxième chapitre porte sur le chrome et les différents procédés de récupération de cet élément.

- La partie expérimentale est constituée de deux chapitres : le troisième chapitre concerne la présentation des méthodes et matériels utilisés dans les différentes analyses physico-chimiques de notre travail. Les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions ont fait l'objet du quatrième chapitre de cette étude.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Pollution par les métaux lourds

I. POLLUTION PAR LES METAUX LOURDS

I.1. Introduction

Au début de l'indépendance, l'Algérie se voit contrainte de diversifier et d'améliorer son économie, alors une politique d'industrialisation à grande échelle est mise en place pour répondre à ses besoins de marché et cesser sa dépendance à la rente pétrolière. En revanche, cette industrialisation a engendré des quantités considérables des effluents et de déchets altérant ainsi de manière plus ou moins importante le fonctionnement des écosystèmes.

Ce désastre est suivi d'une prise de conscience qui a conduit le gouvernement à prendre des mesures strictes pour limiter les répercussions des activités humaines sur l'environnement.

Les pays développés ont pris conscience de cette situation grâce à des travaux réalisés sur les effets des activités anthropiques sur la nature par le père de l'écologie américaine George Perkins Marsh en 1864 [1]. Dès lors plusieurs organisations (l'OMS, l'INERIS...etc.) ont été créés pour sensibiliser et avertir l'opinion publique des risques de la pollution et plusieurs partis politiques ont vu le jour ayant pour projet une industrie verte avec des procédés verts.

I.2. Définition

La pollution est la présence ou l'introduction dans l'environnement de substances chimiques ou de radiations qui peuvent causer des effets nuisibles sur l'environnement, la santé humaines, les êtres vivants et l'écosystème. Ces substances peuvent être présentes sous différentes formes, telles que des gaz, des particules, des produits chimiques, des déchets, des radiations...etc.

La pollution peut provenir de sources naturelles telles que les éruptions volcaniques ou les tempêtes de poussières, mais elle est souvent causée par les activités humaines telles que le transport, l'industrie, l'agriculture, l'exploitation des mines et le secteur des hydrocarbures.

Elle peut avoir de graves conséquences sur la santé humaine, notamment en causant des maladies respiratoires, neurologiques, cardio-vasculaires et des cancers. Elle peut également affecter la qualité de l'air, de l'eau et du sol perturbant ainsi les écosystèmes naturels en menaçant la survie de la faune et de la flore (47 espèces de mammifères sur 107 inventoriées sont menacées et protégées) [2,3].

I.3. Différents types de pollution

On peut distinguer trois importants types de pollutions :

I.3.1. Pollution de l'eau

L'eau est un corps chimique, qui est composé d'éléments minéraux : oxygène et hydrogène, de formule chimique H_2O très stable, sur la terre et dans l'air humide qui peut l'entourer. Elle est essentielle pour tous les organismes vivants connus dont elle est un constituant biologique important. Compte tenu de son caractère vital, de son importance dans l'économie, et de son inégale répartition sur la terre, sa maîtrise est l'objet de forts enjeux géopolitiques [4].

Les activités humaines, domestiques, agricoles et industrielles produisent toutes sortes de déchets et de souillures qui sont transportés par voie humide qui induisent la dégradation de la qualité de l'eau. La pollution de l'eau résulte de la contamination des eaux usées et des rejets de produits (produits phytosanitaires, hydrocarbures, produits détergents, pesticides...). Certains produits sont peu solubles, ils affectent les eaux de surfaces, d'autres sont très solubles et très mobiles, ils atteignent ainsi les nappes phréatiques.

Les décharges anarchiques et les effluents industriels sont à l'origine de la présence des polluants notamment les métaux lourds (chrome, nickel, zinc...) et des produits organiques dans les eaux de surfaces, ces eaux sont acheminées à travers les ruisseaux et les rivières jusqu'à la mer. En ce qui concerne la pollution par les métaux lourds, cinq ports dépassent les normes pour le mercure, trois pour le plomb, quatre pour le cuivre et le zinc et un pour le chrome) [2,5].

L'intoxication est inévitable en cas d'inhalation des eaux de ces ruisseaux ou la consommation des animaux de ces espaces aquatiques contaminés, citons par exemple

- Une intoxication par du méthyl mercure suite à une ingestion de poissons contaminés fut ainsi à l'origine d'une épidémie grave dans les années 1950 dans la baie de Minamata au Japon [6].

Cependant, des mesures sont prises pour réduire le degré d'altération et améliorer la qualité de ces eaux pour une future réutilisation en établissant des procédés physico-chimiques pour éliminer toutes sortes de contaminants (métaux lourds, hydrocarbures...), MES...etc.) et en installant des stations d'épuration.

I.3.2.Pollution du sol

Le sol est l'interface entre la terre, l'air et l'eau, il est considéré comme une couche superficielle mince par rapport au diamètre de la planète. Son importance est due à plusieurs paramètres qui remplissent une multiplicité de fonctions complexes qui sont nécessaires à la vie : un réservoir important d'éléments nutritifs et il permet la régénération de l'eau (cycle de l'eau).

Parmi les pollutions les plus négligées, on cite la pollution du sol. Aujourd'hui, près de la moitié de la croûte terrestre est contaminée résultant de l'accumulation de différents paramètres provoqués par les catastrophes naturelles et de différentes activités humaines. Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluant(s) ou contaminant(s) susceptible de causer des altérations biologiques, physique et chimique de l'écosystème constitué par le sol. C'est un site présentant un risque pérenne et réel pour la santé humaine et l'environnement du fait d'une pollution d'un milieu résultant des activités récentes ou anciennes. La pollution du sol est comprise comme altération du biotype constitué par l'humus par l'introduction de substances toxiques, radioactives ou d'organismes pathogènes entraînant une perturbation plus ou moins importante de l'écosystème [4].

Les risques naturelles de contamination sont minimales et sont dus aux activités volcaniques tandis que la grande majorité de ces contaminations est provoquée par les activités humaines comme les retombés radioactives (accident de Tchernobyl), ou suite à l'irrigation des terres agricoles par des eaux issus des effluents industriels ou des précipitations des zones ayant une atmosphère fortement contaminée par les éléments traces métalliques mène souvent à une pollution par les métaux lourds, citons par exemple :

- Les teneurs maximales en métaux lourds dans les sols des mines de Zeïda au Maroc sont très élevés, qui dépassent jusqu'à 765 fois, 71 fois, 32 fois, 37 fois, respectivement pour le Pb, le Zn, le Cu et le Cd. Ces résultats révèlent que ces résidus miniers, abandonnés sans réhabilitation constituent des foyers importants d'éléments traces métalliques susceptibles d'avoir des effets contaminants durables au voisinage immédiat des sites miniers [7].
- Le cas de l'usine des Gécamines à Lubumbashi au Congo, les émissions dans les fumées à la sortie des fours de la raffinerie Gécamines ont une haute teneur en éléments traces métalliques [8].

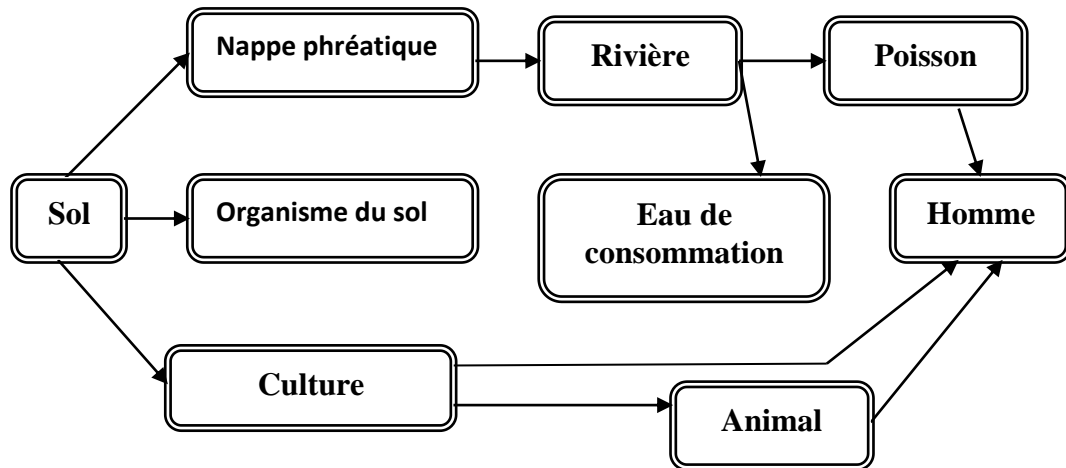


Figure I.1: Parcours possibles des métaux relargués.

I.3.3. Pollution de l'air

L'air est un complexe gazeux contenant aussi des particules solides et liquides en suspension. L'oxygène occupe 21 % et l'azote 78 % du volume total. L'oxygène assure les combustions vitales, parmi lesquelles la respiration. L'azote, gaz inerte, tempère l'action de l'oxygène et intervient dans la croissance des plantes.

La pollution atmosphérique est définie comme l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciable de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessive.

Aux deux menaces de niveau planétaire qui préoccupent aujourd'hui l'humanité, aggravation de l'effet de serre et dégradation de l'ozone stratosphérique, il convient d'en ajouter une troisième : les métaux lourds (et certains composés organiques rémanents) que les humains répandent aux quatre vents et rejettent sans souci dans les eaux et les sols. Ils proviennent essentiellement de la combustion du charbon, du pétrole (certains pétroles californiens titrent entre 1,9 et 21 ppm d'Hg) et de l'incinération des ordures ménagères, certains procédés sont également concernés : sidérurgie, métallurgie, batteries, peintures [4].

Les effets toxiques des métaux sont multiples chez les végétaux et les animaux et se traduisent par exemple par une diminution de la fonction de reproduction (chrome), des baisses de croissance, de productivité ou de biodiversité (arsenic, cadmium, vanadium), une apparition de chloroses (nickel), ou encore des troubles neurologiques, digestifs, cardiovasculaires ou rénaux (mercure) [9].

I.4. Effluents industriels

Les effluents industriels sont les eaux usées issus des activités anthropiques, des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation, la plupart de ces activités mènent à la génération des déchets toxiques. Ils présentent souvent un large spectre de polluants chimiques composés à l'état solide ou dissous de : matières organiques et graisses (industrie agroalimentaire), colorants (industries textiles) et métaux lourds (traitement de surface, métallurgie). Les effluents industriels sont caractérisés par plusieurs paramètres physiques et chimiques (pH, température, la conductivité, couleur, DCO, MES...etc.)

Les normes prescrites par la législation Algérienne sur les rejets d'effluents liquides industriels [5], sont mentionnées dans le tableau I.1.

Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites anciennes installations
Température	⁰ C	30	30
pH	-	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
MES	mg/l	35	40
Azote Kjeldahl	mg/l	30	40
Phosphore total	mg/l	10	15
DCO	mg/l	120	130
DBOS	mg/l	35	40
Aluminium	mg/l	3	5
Substances toxiques bioaccumulables	mg/l	0,005	0,01
Cyanures	mg/l	0,1	0,15
Fluor et composés	mg/l	15	20
Indices de phénols	mg/l	0,3	0,5
Hydrocarbures totaux	mg/l	10	15
Huiles et graisses	mg/l	20	30
Cadmium	mg/l	0,2	0,25
Cuivre total	mg/l	0,5	1
Mercure total	mg/l	0,01	0,05
Plomb total	mg/l	0,5	0,75
Chrome total	mg/l	0,5	0,75
Etain total	mg/l	2	2,5
Manganèse	mg/l	1	1,5
Nickel total	mg/l	0,5	0,75
Zinc total	mg/l	3	5
Fer	mg/l	3	5
Composés organiques chlorés	mg/l	3	7

Tableau I.1 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.

I.5. Boues d'épuration

Les boues d'épuration sont des résidus solides qui sont générés dans le processus de traitement des eaux usées et des eaux issues des traitements des effluents liquides et des bains usés des unités de galvanoplastie. Les eaux usées sont traitées dans des stations d'épuration pour éliminer les matières organiques, les matières en suspension, les nutriments et les micro-organismes présents dans l'eau. Le processus de traitement produit des boues qui sont généralement constituées de matières organiques, de sédiments, de métaux lourds et de protozoaires. Les boues d'épuration peuvent être épaissies, stabilisées et séchées avant d'être éliminées par incinération ou mises en décharge ou utilisées pour des applications telles que la production d'énergie, l'agriculture, la construction de routes ou la réhabilitation de sites miniers. L'industrie de traitement et revêtement de surfaces en France génère des quantités importantes de boues, estimées à 175000 t/an qui contiennent environ 70% d'eau. Cependant, il est nécessaire de déshydrater ces boues avant leurs valorisations [10].

L'épandage des boues industrielles pour des pratiques agricoles peut être bénéfique car elles contiennent des nutriments tels que l'azote, le phosphore et le potassium, qui peuvent être bénéfiques pour la croissance des plantes [11]. Cependant, il est important de prendre en compte les risques potentiels associés à l'utilisation de boues industrielles pour l'agriculture [12].

Cependant, en raison de la présence potentielle de contaminants tels que les métaux lourds, les produits chimiques toxiques et les agents pathogènes qui peuvent s'accumuler dans les sols et les cultures, entraînant des risques pour la santé humaine et animale, les boues d'épuration doivent être gérées de manière appropriée pour minimiser les risques pour l'environnement et la santé publique.

Il est donc crucial de réglementer l'utilisation des boues industrielles pour l'agriculture afin d'éviter les catastrophes environnementales et sanitaires.

I.6. Métaux lourds

I.6.1. Définition

Les métaux lourds regroupent les éléments chimiques qui présentent une masse volumique supérieure à 5g/cm^3 , appelés aussi les éléments traces métalliques (ETM), qui sont des métaux présents à l'état de traces dans l'environnement naturel et qui peuvent être introduits dans l'environnement par l'activité humaine.

Les ETM peuvent être nocifs pour les organismes vivants s'ils sont présents en concentrations élevées, car ils peuvent perturber les processus biologiques et causer des dommages à la santé humaine et à l'environnement. Ils sont donc surveillés dans l'eau, l'air, le sol et les aliments pour garantir leur conformité aux normes de sécurité alimentaire et environnementale.

Dans la science environnementale, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn) [13].

Chez les végétaux, certains métaux lourds sont indispensables aux processus physiologiques majeurs, en particulier la respiration, la photosynthèse ou l'assimilation des macronutriments (Cu, Zn, Ni, Fe, Co) [14].

Bloc S												Bloc p						
H		■ Métaux lourds de densité > 5															He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	Bloc f															
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr			

Figure I.2 : Classification périodique des éléments.

I.6.2. Sources des métaux lourds

❖ Sources naturelles

Les sources naturelles de pollution avec les métaux lourds peuvent varier considérablement selon la région géographique et le type de sol, ils comprennent principalement les processus géologiques tels que les éruptions volcaniques, les glissements de terrain, l'érosion des sols, l'altération des roches et la dissolution des minéraux dans les eaux souterraines et de surface.

❖ Activités anthropiques

Les activités humaines sont une source importante de métaux lourds dans l'environnement. Il existe plusieurs sources de métaux lourds de natures différentes :

- **Les activités agricoles** : à travers l'utilisation de fertilisants et de pesticides, ainsi que la gestion inadéquate des déchets agricoles.
- **Les déchets industriels** : telles que l'exploitation minière, la métallurgie, l'industrie chimique et le traitement et revêtement de surfaces peuvent libérer des métaux lourds dans l'environnement à travers des émissions gazeuses et des rejets liquides.
- **La combustion de combustibles fossiles** : tels que le charbon, le pétrole et le gaz naturel, peut libérer des métaux lourds dans l'atmosphère, ce qui peut affecter la qualité de l'air.

Le tableau I.2 récapitule l'origine de quelques métaux.

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu, Cr
Pesticides	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb

Tableau I.2 : Sources de métaux lourds issus des activités anthropiques.

I.7. Méthodes de récupération des métaux lourds

Les effluents liquides circulant dans une industrie peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs teneurs en métaux lourds ainsi qu'en d'autres substances organiques ou minérales qui peuvent être, elles-mêmes, sources de pollution.

Le traitement appliqué à ce type d'effluent consiste à extraire une grande part des métaux en les accumulant dans un volume (liquide ou solide) aussi réduit que possible. La majeure partie des eaux épurées peut être alors recyclée dans le procédé, et une moindre partie va, hélas, rejoindre le flux des eaux usées.

On distingue trois types de procédés (procédés de transfert liquide-liquide, procédés de transfert liquide-solide, procédés membranaires).

I.7.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous forme solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration [10]. Parmi ces procédés :

➤ Précipitation aux hydroxydes

Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles selon la réaction :



Le tableau I.3 donne les pH de précipitation des différents métaux.

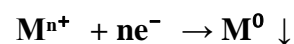
Ion métallique	Valeur de Ph		
	Début de précipitation	Précipitation quantitative	Redissolution
Fe³⁺	2,8	3,5	-
Cr³⁺	5,5	6,3-6,5	9,2
Zn²⁺	7,6 7,4	9,5 8,5	> 11
Fe²⁺	-	Environ 9	-
Ni²⁺	7,8	9,5	-
Cd²⁺	9,1	9,5-9,6	-

Tableau I.3 : Zones de pH de précipitation des principaux métaux.

➤ Électrolyse

C'est un procédé électrochimique bien connu entre autres en purification de métaux qui permet de réduire des cations métalliques à l'état élémentaire. Il s'agit donc d'un procédé de transfert de phase entre le liquide et la cathode solide [10].

À la cathode, on observe la réaction suivante :



I.7.2. Procédés de transfert liquide-liquide

➤ Extraction par solvant

L'extraction par les solvants, technique très employée en hydrométallurgie, le métal en solution dans la phase aqueuse est extrait par agitation avec un solvant organique non miscible. Les phases sont séparées et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après un traitement de finition [15].

Le transfert d'ion métallique de la phase aqueuse à la phase organique est mesuré par le coefficient de distribution, D :

$$D = [M^{n+}]_{org} / [M^{n+}]_{aq}$$

$[M^{n+}]_{org}$: Concentration de M dans la phase organique

$[M^{n+}]_{aq}$: Concentration de M dans la phase aqueuse

➤ Membranes liquides

Les techniques de séparation par membranes liquides sont issues du domaine de l'extraction par solvant. Comme la plupart de ces procédés, il s'agit donc, à nouveau, de techniques de concentration et de recyclage et non de techniques d'épuration d'eaux usées. Un procédé à membrane liquide est fondamentalement constitué de trois phases liquides :

- Une première phase aqueuse que constitue l'eau dont on veut extraire les métaux ;
- Une seconde phase aqueuse présentant une plus grande affinité pour les métaux (par exemple contenant des échangeurs d'ions liquides) et vers laquelle le transfert des cations métalliques va s'effectuer ;
- Une phase organique insoluble dans l'eau et assurant la séparation entre les deux phases aqueuses [10].

I.7.3. Procédés de transfert membranaires

Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane. Moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel, en continu dans le procédé [16].

Les techniques d'échange membranaire se différencient par la nature et la sélectivité de la membrane :

- Microfiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre 0,1 et 10 μm (particules colloïdales).

- Ultrafiltration dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10^{-3} et $0,1 \mu\text{m}$ (molécules de poids moléculaire élevé).
- Filtration à l'échelle moléculaire (osmose inverse, dialyse...) dont les échelles caractéristiques se situent toutes en-dessous de $10^{-3}\mu\text{m}$.

Ces procédés permettent de concentrer un flux chargé en cations métalliques en vue d'un traitement ultérieur ou d'une réutilisation dans le procédé de production. Ces techniques sont davantage des techniques de recyclage plutôt que de dépollution.

I.8. Toxicité des métaux lourds

Les métaux lourds sont bien connus pour être toxiques pour la plupart des organismes lorsqu'ils sont présents à des concentrations excessives et sont indispensables à l'état de traces pour la vie des organismes vivants [17].

Le tableau I.4 montre la toxicité et la non-toxicité de quelques éléments traces métalliques.

Métaux	Oligo-élément nécessaire jusqu'à un certain seuil	Elément toxique et /ou phytotoxique au-delà d'une certaine limite.
Chrome	*	*
Zinc	*	*
Nickel		*
Mercure		*
Argent		*
Cadmium		*
Plomb		*
Cuivre	*	*

Tableau I.4 : Métaux indispensables et/ou toxiques aux organismes vivants à un certain seuil.

❖ Effets du chrome, du zinc et du nickel sur la santé

Le zinc est un élément essentiel qui n'est généralement pas considéré comme toxique, c'est un élément essentiel pour tous les organismes vivants y compris l'homme. Des protéines et des enzymes renfermant du zinc participent à tous les aspects du métabolisme. Les besoins quotidiens varient de 4 à 10 mg selon l'âge et le sexe. L'apport alimentaire de zinc suffit amplement à satisfaire l'apport quotidien recommandé.

Les carences en zinc s'observent le plus souvent dans des pays où les principales sources de protéines sont les céréales ; en effet, l'absorption du zinc à partir de celles-ci peut être limitée par leur forte teneur en phosphates et en phytates [18]. Parmi les symptômes généraux indiquant une carence en zinc chez les humains, on peut citer le retard de croissance, l'hypogonadisme, l'anorexie, la léthargie, les modifications cutanées et la cécité nocturne. Une carence en zinc peut aussi affaiblir le système immunitaire, ralentir la guérison des blessures et provoquer l'eczéma et l'acné [18,19].

Aucune toxicité n'a été signalée pour le zinc d'origine alimentaire, bien que l'exposition professionnelle ou les interventions pharmacologiques [20] puissent produire des symptômes. Des effets tératogènes ont été signalés chez le mouton [21] ainsi qu'une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme [22].

Le chrome trivalent Cr(III) est un oligoélément essentiel. Il est assez répandu dans la nature et c'est sous cette forme que l'on retrouve le chrome dans l'alimentation. La forme hexavalente Cr(VI), quant à elle, est moins abondante, très toxique et cancérigène. Le chrome trivalent joue un rôle clé [23,24] dans l'homéostasie glucidique via un effet potentialisateur de l'insuline. En présence de chrome, la quantité d'insuline requise pour l'utilisation cellulaire du glucose est beaucoup moins importante. Cette propriété du chrome est précieuse dans les états développant une diminution de la sensibilité à l'insuline. Si la toxicité du chrome(VI) est bien connue, le chrome(III) est un oligoélément qui semble dépourvu de toxicité même à doses un peu élevées.

Le nickel intervient dans l'assimilation et le métabolisme du fer, il n'est pas considéré comme micronutriment essentiel. Cependant, il l'est chez les plantes où il intervient dans le métabolisme de l'azote et chez certains animaux. Le Ni serait un élément essentiel à la vie à de faibles doses. Une exposition aiguë par ingestion à forte dose peut entraîner des effets gastro-intestinaux (diarrhées, nausées, douleurs abdominales, vomissements), tandis que des maladies tels que La bronchite chronique, la fibrose pulmonaire sont associées à l'exposition chronique au nickel à de fortes doses [25].

Chapitre II

Chrome et procédés de récupération

II. CHROME ET LES PROCÉDES DE RECUPERATION

II.1. Revue sur le chrome

Le chrome a été découvert par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin en 1797 dans l'Oural à Bescovsk dans les minerais de crocoïte. Louis Nicolas Vauquelin fut capable de produire de l'oxyde de chrome, de formule CrO_3 , par addition avec de l'acide chlorhydrique à la chromite. Ce sera un an plus tard, en 1798, que Louis Nicolas Vauquelin découvrit qu'il pouvait isoler le chrome métallique en faisant chauffer de l'oxyde dans un fourneau à vent avec du charbon actif. La dénomination du nom s'explique par le mot grec (kroma) signifiant couleur. Cela fait référence aux nombreux composés colorés que le chrome peut former.

Le chrome est le 21ème élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0,035%. On ne le trouve pas à l'état natif, mais il est assez répandu sous forme combinée : la chromatite CaCrO_4 , la chromite FeCr_2O_4 , la crocoïte PbCrO_4 .

II.2. Propriétés physico-chimiques

Le chrome fait partie de la série des métaux de transition, il appartient à la première série (groupe VI_B), l'isotope le plus abondant du chrome est le ^{52}Cr . C'est un métal blanc argenté, brillant et dur.

Symbole	Cr
Numéro atomique	24
Masse atomique	51,9961
Densité	7,15
Point de fusion	1907 °C
Point d'ébullition	2671 °C
Structure électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Rayon atomique	1,249 Å
Structure cristalline	Cubique centré

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques du chrome.

L'examen du diagramme potentiel-pH (Figure II.1) montre que le chrome peut se présenter sous les degrés d'oxydation zéro (chrome), deux (composés chromeux), trois (composés chromiques) et six (chromates et bichromates). Les dérivés de valence (+ II) sont très instables et s'oxydent en dérivés (+III).

Dans la nature, le chrome est principalement présent sous deux formes chimiquement stables : le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI).

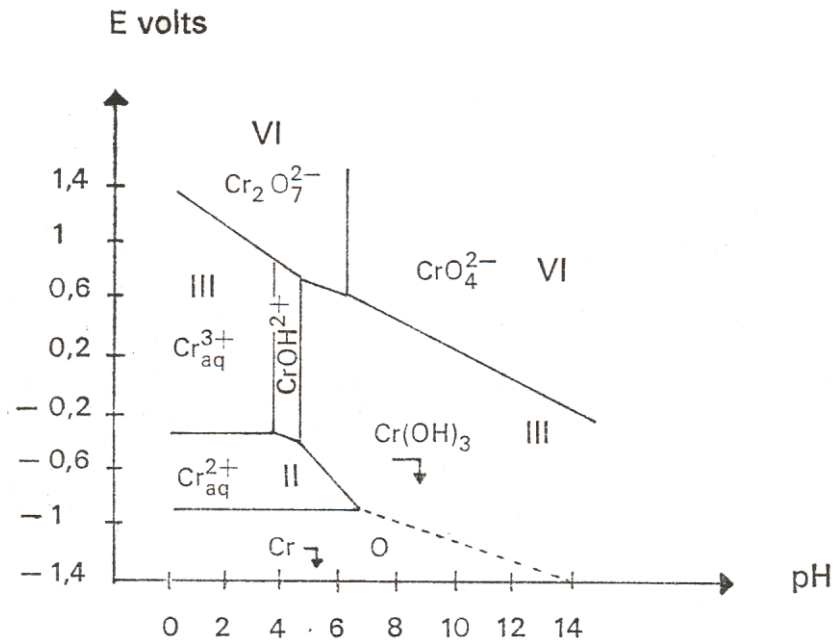


Figure II.1: Diagramme potentiel-pH du chrome (solution 10^{-2} M).

❖ Le chrome trivalent

La forme la plus stable du chrome est présente en solution sous forme d'hydroxydes, notamment $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Le Cr(III) a la capacité de former des sels stables avec la plupart des anions en solution, ainsi que des complexes avec de nombreux ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée, et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, etc., comme c'est le cas pour les acides aminés.

La présence, la concentration et la configuration de Cr(III) dans l'environnement subissent l'influence de plusieurs mécanismes physiques, comprenant les réactions rédox, la complexation ainsi que l'hydrolyse.

❖ Le chrome hexavalent

Le chrome hexavalent est un oxydant fort. Il se trouve nécessairement sous formes d'oxo-anions (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH (Nieboer et Jusys, 1988) [26] :



Les deux équations ci-dessus montrent qu'à faibles pH, proche de 0, H_2CrO_4 est l'espèce dominante alors qu'entre 0,6 et 6 environ, c'est HCrO_4^- . Pour des pH > 6, c'est l'ion chromate CrO_4^{2-} qui prévaut. Etant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels. Il présente une grande solubilité dans le milieu aqueux, cette solubilité dépend du cation auquel il est associé (K_2CrO_4 , CaCrO_4 , BaCrO_4 ...), ces sels sont plus solubles dans l'eau que ceux du chrome (III), ce qui lui confère le caractère de forte mobilité en milieu aqueux.

Le Cr(VI), sous forme de chromate, peut oxyder la forme réduite de tous les couples dont le potentiel standard est inférieur à 1,195 V. Par conséquent, la réduction de Cr(VI) peut avoir lieu en condition standard en présence de fer ferreux Fe(II) puisque le potentiel standard du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ est de 0,77 V [27]. La présence de composés soufrés réducteurs ou de matière organique telles que les acides fulviques et humiques augmente la réduction du chrome hexavalent surtout si le taux d'oxygène est faible. La réduction peut être aussi photochimique ou biologique.

II.3. Domaines d'utilisation

Le chrome est un métal de transition dur qui résiste à la corrosion et au ternissement. Il est essentiellement utilisé en métallurgie où il augmente la résistance à la corrosion et aux chocs des aciers (inox) ainsi que la dureté d'alliages de haute performance. Il est aussi utilisé dans le traitement de surface de métaux, dans le tannage du cuir ou encore comme pigment ou catalyseur.

Le Chrome est un oligo-élément qui joue un rôle dans la régulation du métabolisme des glucides en facilitant l'action de l'insuline, une hormone produite par le pancréas. Le chrome est nécessaire en très petites quantités dans l'organisme pour maintenir la sensibilité à l'insuline et favoriser l'absorption du glucose par les cellules [28].

II.4. Toxicité du chrome

Quand le chrome est sous sa forme trivalente, il a une toxicité plutôt faible et une faible mobilité. En revanche, en prenant sa forme hexavalente, il devient hautement soluble, ce qui le rend très mobile dans les environnements aqueux. Le chrome hexavalent est associé à une toxicité considérable, pouvant provoquer des cancers, déclencher des réactions allergiques et causer des ulcérations des muqueuses.

II.4.1. Effet du chrome sur la santé

Le chrome hexavalent avec sa formule $H_2Cr_2O_7$ et CrO_3 est extrêmement toxique. Le contact répété avec la peau et les muqueuses et l'inhalation chronique d'atmosphères chargées d'aérosols entraînent des pathologies connues depuis longtemps.

L'ingestion accidentelle est responsable de lésions caustiques du tube digestif pouvant se traduire par des brûlures bucco-œsophagiennes avec parfois œdème de la glotte, des vomissements sanglants, de violentes douleurs épigastriques. Ce dernier entraînant d'importants désordres hydroélectriques est la cause principale d'un collapsus cardiovasculaire.

Au niveau des voies respiratoires, des atrophies de la muqueuse nasale sont fréquentes, surtout en cas d'hygiène personnelle insuffisante avec apport du chrome au niveau du nez par les doigts. Elles aboutissent souvent à des perforations de la cloison. On peut observer également des rhinites chroniques avec saignement de nez.

II.4.2. Effet du chrome sur l'environnement

La faune et la flore constituant un système sont les principales cibles de la toxicité de chrome répandu dans l'environnement. L'inhalation, l'ingestion et l'absorption percutanée des composés de chrome sont létales pour les différentes espèces animales, elles provoquent de graves lésions des tissus exposés, des saignements et ulcérations, une cyanose et une détresse respiratoire.

Des essais sur l'exposition chronique des souris au chrome (VI) par inhalation (1,8 et 3,6 mg/m Cr(VI) pendant au moins 8 mois a montré le développement des symptômes dus aux propriétés irritantes voire corrosives de la substance: ulcérations, perforation du septum nasal, inflammation de la muqueuse nasale L'atteinte pulmonaire s'accompagne d'une réaction inflammatoire [29].

II.5. Procédés d'élimination du chrome hexavalent

Le chrome est largement employé dans de nombreuses activités industrielles, notamment dans le domaine de la galvanoplastie et de la tannerie. Il est essentiel de traiter rigoureusement les déchets contenant du chrome provenant de ces industries avant de les déverser dans l'environnement. On distingue plusieurs procédés de récupération et d'élimination du chrome hexavalent :

- Procédés chimiques (précipitation, coagulation, complexation...etc.)
- Procédés d'adsorption (échange d'ions)
- Procédés membranaires (nanofiltration, ultrafiltration, osmose inverse)

Dans notre travail, on s'intéressera aux procédés chimiques tels que la précipitation.

II.5.1. Procédés membranaires

Les techniques de filtration membranaire gagnent en importance dans divers domaines tels que l'industrie pharmaceutique, l'industrie agroalimentaire, dessalement d'eau de mer, on peut les classer en plusieurs catégories en fonction de la manière dont elles transportent la matière.

- Membranes liquides volumiques (MLV) :
- Membranes liquides à émulsion (MLE),
- Membranes liquides supportées (MLS).
- Electrodialyse

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. De plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- Le colmatage des membranes, généralement caractérisé par une réduction de la perméabilité et une altération de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est restreinte.
- Il est nécessaire d'acheminer le liquide à filtrer de manière tangentielle à travers la membrane à des vitesses relativement élevées, ce qui requiert des pompes de grande taille et entraîne une consommation énergétique importante.

II.5.1.1. Electrodialyse

L'électrodialyse est un processus électrochimique employé pour extraire les ions présents dans une solution. Cette extraction se réalise par le déplacement des ions à travers des membranes sélectives. En appliquant un courant électrique aux deux extrémités, les cations sont dirigés vers l'électrode négative (cathode) tandis que les anions sont dirigés vers l'électrode positive (anode). Du fait de la spécificité des membranes, à savoir que les cations ne peuvent traverser que les membranes cationiques et les anions seulement les membranes anioniques, le résultat obtenu consiste en un diluât et un concentrât.

Afin de mettre en évidence l'efficacité du dispositif pilote d'électrodialyse, Nataraj et Coll [30] ont examiné les effets de la variation du potentiel appliqué, du pH, du débit et de la concentration initiale du chrome dans la solution à traiter. Leurs conclusions ont révélé que des résultats satisfaisants ont été obtenus lorsque les concentrations initiales en chrome étaient maintenues à des niveaux inférieurs à 10 ppm.

II.5.1.2. Nanofiltration

La nanofiltration est un processus de filtration qui utilise des membranes avec des pores nanométriques pour séparer et purifier les liquides en fonction de la taille et de la charge des particules et des ions, elle se situe entre la microfiltration (qui utilise des pores plus grands) et l'osmose inverse (qui utilise des pores plus petits) en termes de taille de pores et de capacité de rétention des solutés.

Cette méthode s'est avérée prometteuse suite aux travaux réalisés par Muthukrishnan et Guha [31] pour des gammes de pH entre 2 et 11 et des concentrations entre 5 et 2000 mg/l.

II.5.1.3. Osmose inverse

Il a été observé que les membranes d'osmose inverse ont un taux de rejet élevé de formes ioniques de chrome, atteignant jusqu'à 90 % à un pH de 4. En revanche, les membranes de nanofiltration présentent un taux de rejet de 75 % pour le chrome hexavalent à un pH de 4, tandis que les membranes d'ultrafiltration n'atteignent qu'un taux de rejet de 40 % pour la même forme de chrome au même pH. Il est à noter que ces pourcentages d'élimination peuvent être améliorés à des niveaux de pH plus élevés [32].

II.5.2. Échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions impliquent principalement des réactions de transfert d'ions entre des ions présents en solution et des ions contenus dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles, communément appelée résine échangeuse d'ions. Cette résine renferme des cations ou des anions mobiles qui peuvent être échangés de manière réversible avec les ions de même charge présents dans les solutions électrolytiques auxquelles ils sont exposés. Les échangeurs d'ions sont couramment utilisés comme matériau filtrant dans le traitement de l'eau. Cette technique d'échange d'ions permet de retirer sélectivement les sels de l'eau.

Des travaux sont faits par Gode et Pehlivan [33] sur l'échange maximal des ions Cr(III) par les résines Lewatit TP 207 et Chelex-100, il a été observé à pH=4,5 des capacités d'échange maximales de 0,341 mmol/g et 0,288 mmol/g respectivement.

II.5.3. Procédés par précipitation

Pour traiter les eaux résiduaires, nous avons souvent recours à des procédés physico-chimiques tels que la neutralisation, les techniques de précipitation des substances dissoutes et les réactions d'oxydoréduction. Ces dernières permettent de développer essentiellement, la réduction du chrome hexavalent. La précipitation s'effectue en deux étapes :

- La première étape implique la réduction du chrome hexavalent Cr(VI) en chrome trivalent Cr(III), qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr(VI). Cette réduction de Cr(VI) se produit généralement dans un environnement acide, avec un pH compris entre 2 et 3. Les formes courantes du chrome hexavalent sont l'ion chromate CrO_4^- , l'ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et l'acide chromique H_2CrO_4 .

- La deuxième phase consiste en la précipitation de Cr(III) dans une plage de pH basique, généralement entre 8 et 10, pour former l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

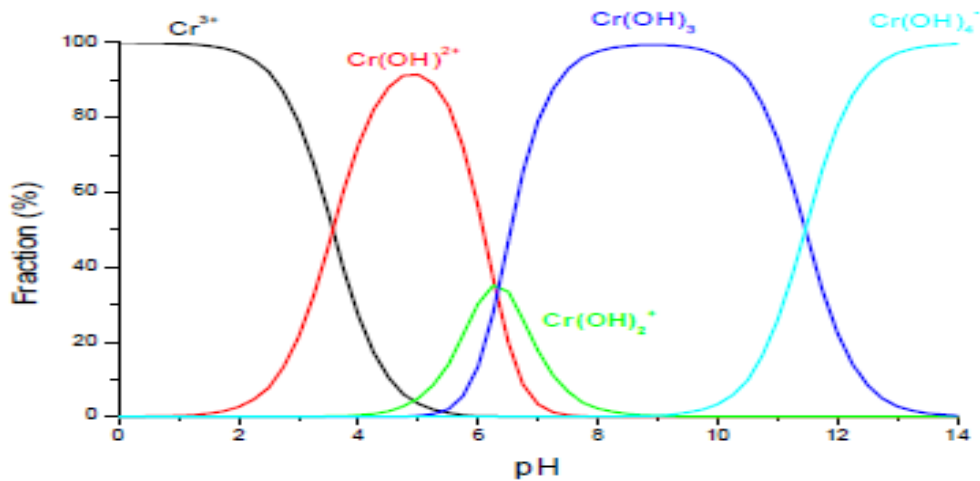


Figure II.2. Diagramme de spéciation des espèces de Cr(III).

II.5.3.1. Déchromatation

L'approche prédominante pour convertir le chrome hexavalent en chrome trivalent implique généralement l'utilisation d'agents réducteurs chimiques tels que le dioxyde de soufre (SO_2), le bisulfite de sodium (NaHSO_3) ou le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et le sulfate ferreux (FeSO_4) [34].

Dans le cas de l'utilisation du sulfate ferreux, il joue un double rôle en tant que réducteur et précipitant de Cr(VI). Ces deux étapes se produisent simultanément, conduisant à la formation d'un hydroxyde ferrique insoluble qui co-précipite avec l'hydroxyde de Cr(III). Il est important de noter que cette technique est applicable uniquement dans le cas d'eaux peu minéralisées et présentant une forte concentration en chrome.

Une fois que la première réaction de la première étape est terminée, il est nécessaire d'introduire de l'oxyde de calcium, CaO (chaux) dans les eaux usées. Cela est réalisé à l'aide d'un système de contrôle secondaire du pH pour augmenter et maintenir le niveau de pH à 8,0 ou plus. Ce pH élevé est essentiel pour permettre la précipitation de l'hydroxyde de chrome. Une fois que cette précipitation s'est produite, le solide résultant peut être facilement séparé et éliminé.

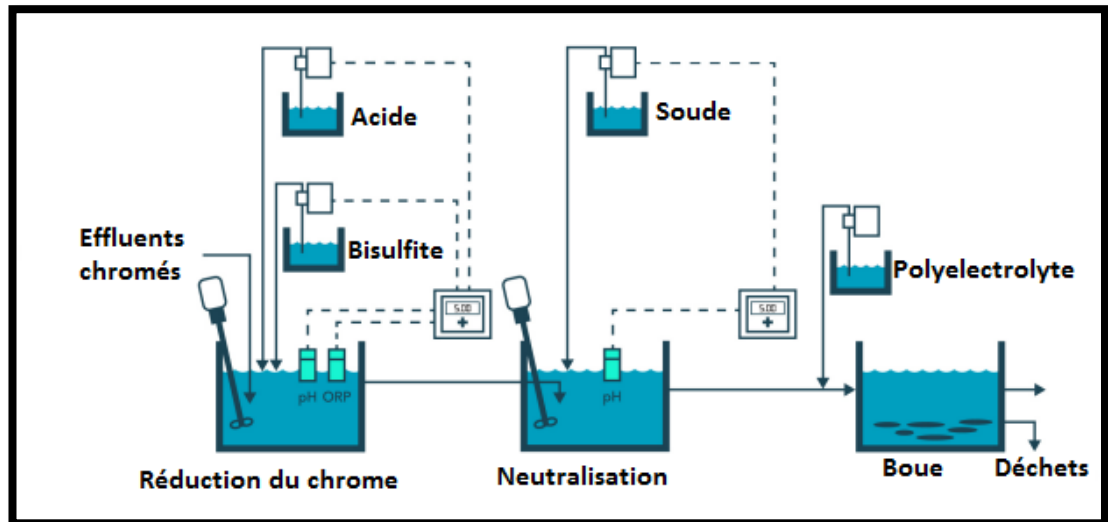
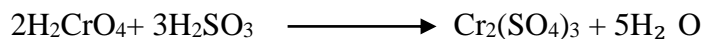
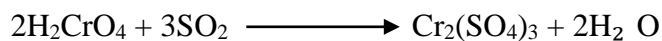
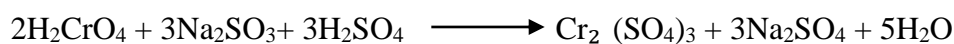
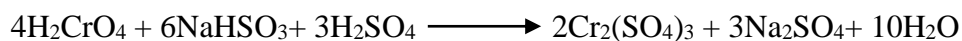


Figure II.3. Procédé d'élimination du chrome hexavalent au bisulfite de sodium.

Bien que l'on puisse constater qu'on dispose de très nombreux réducteurs pour la réduction de l'acide chromique, cette opération, en pratique, se fait dans la très grande majorité des cas au moyen de l'acide sulfureux et de ses sels, alors que les autres réducteurs n'entrent qu'occasionnellement en ligne de compte, lorsque les conditions locales en déterminent l'emploi.

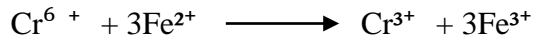
Nous reproduisons ci-dessous les équations des réactions pour les processus de réduction les plus usités :



Le rendement optimal est atteint à pH=2. Si nous dépassons la valeur 4 du pH, la réaction ne se fait plus, la présence d'autres oxydants tels que le fer trivalent (une concentration supérieure à 1g/l) et les sels dissous induisent la consommation du bisulfite de sodium NaHSO_3 .

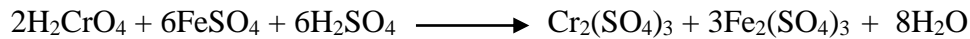
➤ Le traitement par le fer bivalent

Ce traitement s'effectue selon la réaction générale suivante

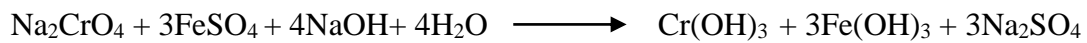


Le fer divalent (Fe^{2+}) est présent sous forme de sulfates ferreux (FeSO_4), ce traitement peut être réalisé par deux plages de pH.

a) **En milieu acide < 6**



b) **En milieu alcalin pH = 9**



La déchromatation par le sulfate ferreux pourrait être applicable en raison du prix modéré du réactif de réduction. Mais cette méthode entraîne la formation d'une quantité élevée de boue.

II.5.3.2. Coagulation et floculation

La faible dimension des particules colloïdales présentées dans une eau, en même temps que l'existence de charges négatives réparties à leur surface, conduisent à une grande stabilité des suspensions colloïdales.

Dans le domaine du traitement des eaux, la coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé coagulant.

L'agrégation des particules déchargées par transport et mise en contact les unes avec les autres constitue la floculation. Elle conduit à la formation de flocons capables d'être retenus dans une phase ultérieure du traitement de l'eau. Certains peuvent favoriser la formation du floc, ce sont les floculants.

Les eaux résiduaires industrielles ont des compositions très variables selon l'industrie considérée. Dans certains cas, il suffit de floculer les eaux car elles contiennent déjà un constituant capable de floculer par simple agitation ou adjonction d'un floculant. Dans d'autres cas, il est nécessaire d'utiliser un coagulant capable de donner naissance à un précipité que l'on pourra ensuite floculer.

a) Théorie de coagulation-floculation

L'eau contient de nombreux composés qui peuvent se regrouper en trois catégories.

- **Matières en suspension** : elles sont de nature organique ou minérale, elles sont inertes, généralement non ionisées.
- **Matières colloïdales** : ont une texture amorphe, elles sont de même nature que les précédentes, mais de plus petite taille (10^{-8} à 10^{-2} μm) et dont la décantation est excessivement lente.
- **Matières en solution** : d'autres éléments sont en solution dans le milieu sous forme ionisée ou moléculaire, ils peuvent être organiques ou minéraux.

En vue de l'élimination de ces matières dans l'eau résiduaire, on procède par le phénomène de coagulation-floculation qui a pour objectif de diminuer la teneur en éléments polluants et l'élimination de la turbidité de l'eau.

b) Coagulation

Consiste à déstabiliser les suspensions colloïdales

- En neutralisant les charges superficielles des colloïdes généralement chargés négativement par un apport des charges de signe contraire.
- En générant un précipité qui permet d'éliminer le réactif introduit et les particules colloïdales.

c) Floculation

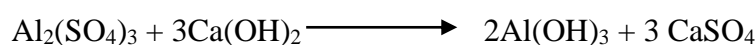
Quant à elle, elle a pour but d'accroître par agglomération, le volume, le poids et la cohésion de l'agglomérant formé (floc).

Le grossissement est obtenu par addition des polyélectrolytes généralement anionique en quantité suffisante.

➤ Coagulation à l'aide de sulfate d'aluminium

Les réactifs de coagulation les plus utilisés de nos jours sont le sulfate d'alumine, la chaux et les sels ferriques.

Le sulfate d'alumine, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $18 \text{H}_2\text{O}$ réagit comme suit :

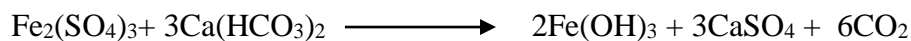
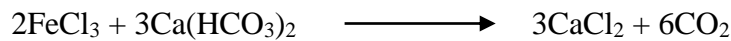


En fait, l'ion aluminium subit une succession de réactions d'hydrolyse pour former des hydroxydes complexes multivalents.

Ces complexes sont chargés positivement en milieu acide et négativement en milieu alcalin. L'hydroxyde d'aluminium répond à la formule générale $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ et est un composé amphotère.

➤ Coagulation à l'aide de sels ferriques

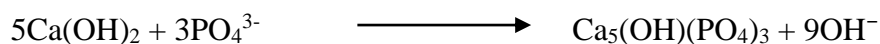
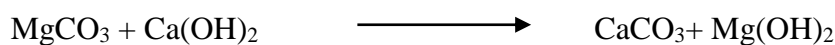
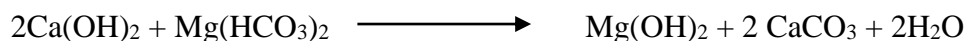
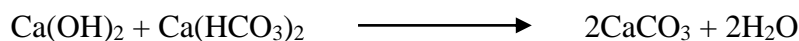
Les sels ferriques ($FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$) réagissant selon les réactions suivantes :



L'hydroxyde insoluble est produit dans un large intervalle de pH de 3 à 10. Le floc est chargé positivement en milieu acide, négativement en milieu alcalin ; les deux complexes coexistent entre pH 6,5 et 8,0.

➤ Coagulation à l'aide de chaux

La chaux agit différemment, elle réagit avec l'alcalinité calcique (précipitation de carbonate de chaux) et avec les orthophosphates (précipitations d'hydroxyapatite calcique). Les sels de magnésium, éventuellement présents, précipitent à pH élevé sous forme d'hydroxyde qui agit comme floculant. C'est sans doute pour cette raison que la clarification est souvent meilleure à pH élevé. Il faut toutefois noter que l'hydroxyde de magnésium est gélatineux et difficile à déshydrater II pourra donc compromettre le traitement de boues



➤ Utilisation des polyélectrolytes en coagulation

La coagulation peut être améliorée par addition d'adjuvants dits de coagulation qui renforcent la structure du floc, le grossissement et le rassemblement des floes dispersés, améliorant ainsi la clarification de l'effluent.

Ces adjuvants peuvent être minéraux, naturels ou organiques, Ils sont généralement à caractère anionique ou non anionique, Ils activent les phénomènes d'adsorption.

Dans certaines conditions, ils arrivent même à éliminer toute une partie d'éléments solubles. Parmi les adjuvants on peut distinguer :

a) Flocculants minéraux

Ce sont des composés très colloïdaux réagissant, soit par adsorption, soit par neutralisation de charge sur les produits en suspensions, on peut citer

- la silice activée.
- Certains hydroxydes métalliques à structure polymère (alumine, hydroxyde ferrique)
- le sable fin
- le charbon actif

b) Flocculants naturels

Ce sont des polymères hydrosolubles pouvant avoir une charge anionique, cationique ou neutre. Dans le dernier cas, ils réagissent par absorption.

Parmi les connus, on peut citer :

- Les alginates : tirés des algues et de caractère anionique.
- Dérivés amylicés ils sont solubles directement dans l'eau, ce sont des amidons, maïs.
- Autre flocculants entièrement synthétisés.

Chapitre III

Matériels et méthodes

III. MATERIELS ET METHODES

III.1. Présentation générale de l'entreprise ENIEM

L'entreprise nationale des industries de l'électroménager (ENIEM) est constituée par le décret n° 83 du 02/01/1983, elle est issue de la restriction organique de la société nationale de fabrication et montage du matériel électrique et électronique SONELEC mise en service en 1977, elle est passée d'une entreprise publique et économique en société par action par voie juridique le 08 octobre 1989, détenue en totalité par la société de gestion de participation industrie électrodynamique INDELEC avec un capital social s'élevant à 10.279.800.000 DA

Elle disposait de deux unités de production :

- Complexe d'appareils ménagers CAM de Tizi-Ouzou
- L'unité de lampe de Mohammedia ULM de Mascara

Le CAM est l'un des plus grands complexes industriels du pays, il est situé au cœur de la zone industrielle Aissat Idir d'Oued-Aissi, à 7 km de la ville de Tizi-Ouzou sur la route nationale 12 avec une superficie de 472 838.00 m² comptant environs 1500 employés, ce qui lui confère la qualité de plus grand et plus important site industriel de la wilaya.



Figure III.1 : Complexe d'appareils ménagers de l'ENIEM.

Il fabrique et assemble des appareils électroménagers : réfrigérateurs tous types, cuisinières à gaz, radiateurs, chauffe bain, chauffe-eau, congélateurs, climatiseurs, comptoirs et armoires frigorifiques.

Il est constitué de trois unités de fabrication (unité froid, unité cuisson, unité climatisation) et d'une unité commerciale. Elle est cependant la première entreprise Magrébine à être certifiée (ISO 900) en juillet 1998 par les experts de l'association française de l'assurance de la qualité (AFAQ). Elle a pour mission le développement et l'augmentation de volume de production et la maîtrise des coûts de production, elle assure le besoin de marché national en produits électroménagers (appareils de cuisson, cuisinières, radiateurs, réfrigérateurs, congélateurs, armoires frigorifiques...).

III.1.1. Unités du complexe d'appareils ménagers

III.1.1.1. Unité froid

Elle est constituée de quatre lignes de montage :

- Une ligne pour les réfrigérateurs 520 litres ;
- Une ligne pour les réfrigérateurs grands modèles ;
- Une ligne pour les réfrigérateurs table top, petits modèles ;
- Une ligne pour les congélateurs.

Et elle est constituée des ateliers de fabrication suivante :

- Traitement et revêtement de surfaces
- Fabrication de pièces métalliques
- Thermoformage et moulage
- Injection plastique et polystyrène

III.1.1.2. Unité cuisson

Elle est constituée d'une ligne de montage des cuisinières à gaz naturel et à gaz butane.

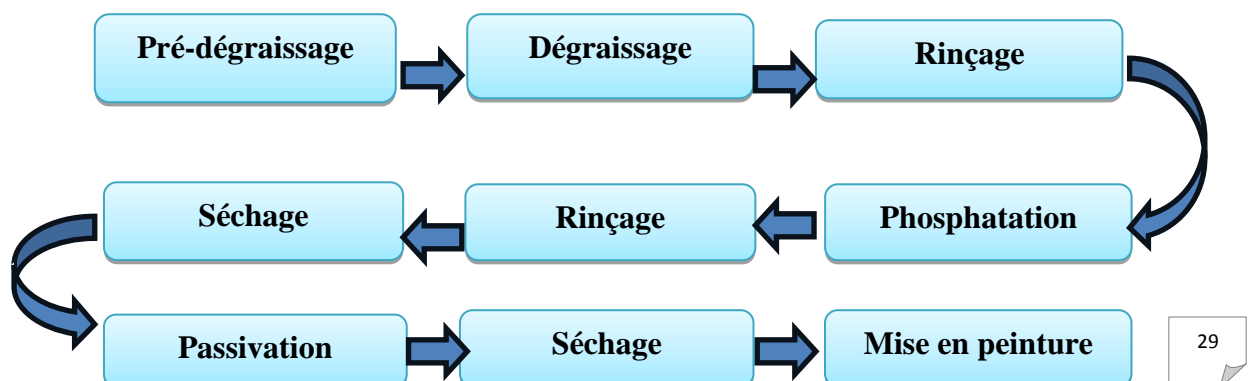
III.1.1.3. Unité climatisation

Elle est constituée de trois lignes de montage :

- Une ligne pour les chauffe-bains
- Une ligne pour les climatiseurs
- Une ligne pour les machines à laver

On y trouve aussi au sein de l'entreprise une unité commerciale responsable de marketing et de la gestion des produits prêts à la commercialisation et une unité de prestation technique chargée de fournir des services nécessaires aux unités de production qui assurent certaines activités (surveillance de site, conception et réalisation des moules, production d'énergie et des fluides...).

III.1.2. Différentes étapes de traitement de surface de l'unité froid



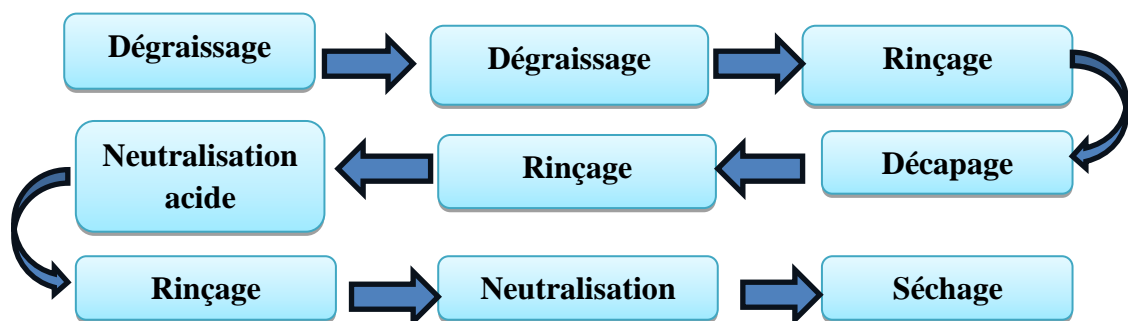
III.1.3. Chaines de traitement de surface de l'unité cuisson

III.1.3.1 Chaîne de décapage par immersion

Bain n°	Traitement	Volume	Température	Produit	Concentration
1	Dégraissage	3,2 m ³	80-95 ° C	Dégraissant chimique	30-70 g/l
2					
3	Rinçage	2,9 m ³	60 ° C	Eau de robinet	
4	Dégraissage	3,2 m ³	80-95 ° C	Dégraissant chimique	15-20 g/l
5	Rinçage	2,9 m ³	60 ° C	Eau de robinet	
6	Rinçage	2,9 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
7	Dérouillage	2,9 m ³	50 ° C	H ₂ SO ₄ concentré	3-5 %
8	Rinçage	2,9 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
9	Dégraissage	3,2 m ³	80-95 ° C	Dégraissant chimique	15-20 g/l
10	Rinçage	2,9 m ³	60 ° C	Eau de robinet	
11	Rinçage	2,9 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
12	Décapage	2,9 m ³	65-70 ° C	H ₂ SO ₄ concentré	7-8 %
13	Rinçage	2,9 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
14	Rinçage	2,9 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
15	Rinçage	2,9 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
16	Neutralisation basique	2,9 m ³	80-90 ° C	Neutralisant	5-7 g/l
17	Séchage		100 ° C		

Tableau III.1 : Chaîne de décapage par immersion.

III.1.3.2. Chaîne de décapage par aspersion



III.1.3.3. Chaîne de nickelage chromage

Bain n ^o	Traitement	Volume	Température	Produit	Concentration
1	Dégraissage cathodique	2,35 m ³	40 ° C	Dégraissant	80-85 g/l
2	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
3	Décapage	4,7 m ³	Ambiante	HCl concentré	40 %
4	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
5	Dégraissage anodique	2,35 m ³	40 ° C	Dégraissant	80-85 g/l
6	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
7	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
8	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
9	Nickelage	11,75 m ³	45-60 ° C	NiSO ₄ /NiCl ₂	58-60 g/l
10	Bain mort	1,176 m ³	Ambiante	Solution contenant du nickel	
11	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
12	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
13	Chromage	2,35 m ³	35 ° C	H ₂ CrO ₃	248-275 g/l
14	Bain mort	1,176 m ³	Ambiante	Solution contenant du chrome	8-12 g/l
15	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
16	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
17	Rinçage	1,176 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
18	Rinçage	1,176 m ³	60 ° C	Eau de robinet	
19	Séchage		60 ° C		

Tableau III.2: Chaîne de nickelage chromage.

III.1.3.4. Chaîne de zingage

Bain n ^o	Traitement	Volume	Température	Produit	Concentration
1	Dégraissage chimique	3 m ³	70	Dégraissant chimique	30-70 g/l
2	Rinçage	2,6 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
3	Décapage	5,2 m ³	Ambiante	HCl/H ₂ SO ₄	3-10%
4	Rinçage	2,6 m ³	Ambiante	Eau de robinet	

5	Dégraissage anodique	3,5 m ³	50	Dégraissant chimique	50-57 g/l
6	Rinçage	2,6 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
7	Neutralisation	2,6 m ³	Ambiante	HCl	4%
8	Rinçage	2,6 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
9	Zingage acide	7 m ³	25	NH ₄ Cl/ZnCl ₂	156-170 g/l
10	Bain mort	2,6 m ³	Ambiante	Solution contenant du zinc	
11	Rinçage	2,6 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
12	Passivation	2,6 m ³	Ambiante	Sel de passivation	6-12 g/l
13	Rinçage	2,6 m ³	Ambiante	Eau de robinet	
14	Rinçage	3 m ³	50	Eau de robinet	
15	Séchage		100	Air chaud	

Tableau III.3 : Chaine de zingage.

III.2. Station de neutralisation

La station de neutralisation a pour mission d'éliminer les éléments toxiques des effluents industriels en utilisant différents procédés physico-chimiques afin d'obtenir une eau épurée et conforme aux normes environnementale.



Figure III.2 : Schéma de la station de neutralisation de la CAM.

III.2.1. Rejets industriels

Les effluents traités dans la station de neutralisation sont issus des différentes unités de production (unité cuisson, froid et climatisation) et ateliers de traitement de surfaces

(dégraissage, rinçage, phosphatation, chromatation, zingage, nickelage-chromage...) et sont stockés au niveau des bassins de réception.

III.2.1.1. Les bassins de réception

Bassin	Volume	Nombre de pompe	Débit unitaire
Alcalin dilué	43 m ³	3 en service 1 de secours	9 m ³ /h
Alcalin concentré	43 m ³	3 en service 1 de secours	3 m ³ /h
Acide dilué	49,5 m ³	3 en service 1 de secours	10 m ³ /h
Acide concentré	35 m ³	1 en service 1 de secours	2 m ³ /h
Chrome dilué	21,5 m ³	2 en service 1 de secours	5 m ³ /h
Chrome concentré	12 m ³	3 en service 1 de secours	0,57 m ³ /h
Eluât de régénération	50 m ³	1 en service 1 de secours	4 m ³ /h

Tableau III.4 : Bassins de réception.

III.2.1.2. Les bassins de traitement

Bassin	Volume/surface	Nombre de pompes/vannes	Débit unitaire
Déchromatation	2 m ³	X	X
Neutralisation 1 ^{er} étage	16 m ³	X	X
Neutralisation 2 ^{ème} étage	16 m ³	X	X
Eau neutralisée	13,5 m ³	3 pompes en service/1 de secours	27 m ³ /h
Pompage de boues	10 m ³	1 pompe en service/1 de secours	10 m ³ /h
Lits de séchage	85 m ² (6lits)	6 vannes (1 pour chaque lit)	0

Tableau III.5 : Bassins de traitement.

III.2.2. Traitement des effluents

- **Déchromatation**

Cette opération consiste à réduire le chrome hexavalent en chrome trivalent dans le but de les précipiter ensuite sous forme d'hydroxyde métallique, jusqu'à avoir une concentration en chrome hexavalent qui ne dépasse pas 0,05 mg/l dans le but de respecter

les normes environnementales. Cette opération se fait par la réaction d'oxydoréduction par le bisulfite de sodium (NaHSO_3) en milieu acide (catalysé par l'acide sulfurique) à $\text{pH}=2,5$.

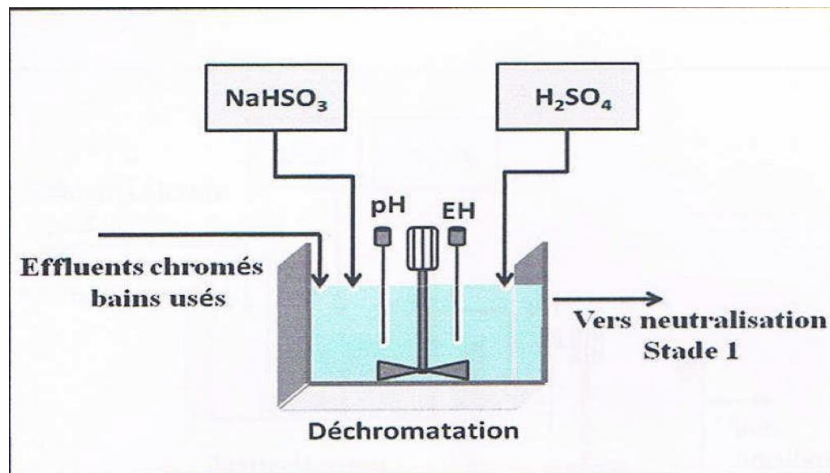


Figure III. 3 : Schéma de principe de déchromatation.

- **Neutralisation**

Les effluents acides et alcalins sont parvenus dans les bains de neutralisation. L'opération de neutralisation se fait en deux étapes, pour y parvenir, les effluents subissent des traitements au premier stade soit par un acide (acide sulfurique 96%) si l'effluent est basique, soit par une base (soude caustique 50%) si l'effluent est acide, l'intérêt de traitement de 2ème stade est de maîtriser le pH de l'effluent en question afin d'avoir une eau totalement neutralisée ayant une valeur de pH comprise entre 6,5 et 8,5.

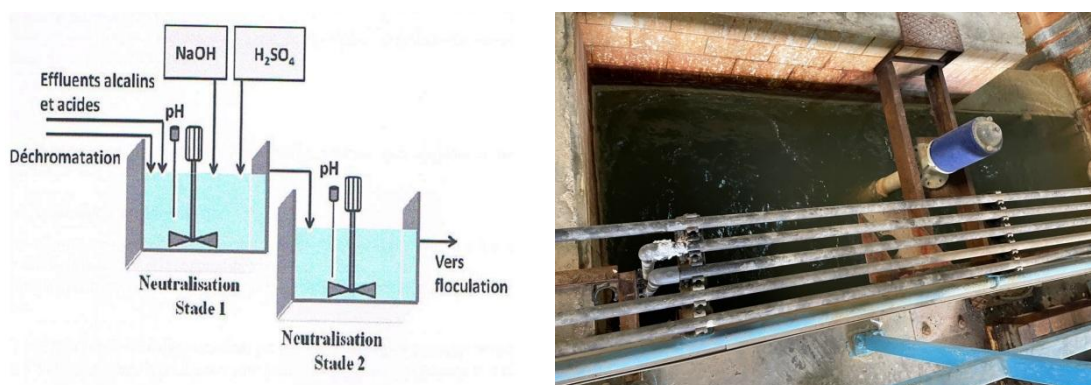


Figure III.4 : Schéma du principe de neutralisation 1^{er} et 2^{ème} stade.

- **Floculation**

Cette opération se fait dans le but de mettre en agglomération les fines particules d'un milieu aqueux difficile à décanter ou à filtrer afin d'obtenir un floc qui par son fort poids

moléculaire peut se décanter, ces flocculants sont des polymères avec un haut poids moléculaire, le flocculant utilisé dans cette opération est le poly-électrolyte, ces eaux ainsi traitées dans le bac de floculation sont transférées vers la chambre à réaction par débordement.

• Décantation

Une fois les floccs formés, ces derniers sont séparés de phase liquide par simple décantation due à leur haut poids moléculaire pour former des boues. Les boues rassemblées sont ensuite évacuées vers les lits de séchages à l'extérieur de la station.

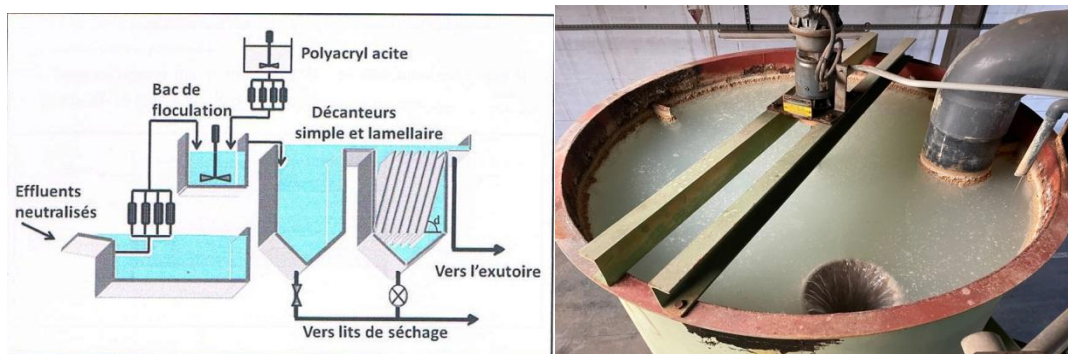


Figure III.5 : Schéma du principe de floculation et de décantation.

• Séparation lamellaire

Les fines particules non décantées sont alors fixées sur les lames et les filtres de décanteur. À ce stade, les eaux traitées subissent des analyses physico-chimiques (pH, DCO, DBO, teneurs en métaux lourds ...etc) avant leurs refoulements vers les ruisseaux.



Figure III.6 : Séparateur lamellaire.

• Lits de séchage

Les boues sont séchées à l'air libre dans les lits de séchage et l'eau est égouttée à travers des filtres composés de sables et graviers. L'eau égouttée est pompée vers les bassins de

neutralisation pour subir un nouveau traitement. Une fois sèches, les boues sont récupérées et stockés au niveau de complexe dans des cuves en polyéthylène.



Figure. III.7 : Stockage des boues au niveau de la station.

III.3. Caractérisation des effluents liquides

La caractérisation des effluents liquides a été effectuée au laboratoire d'analyses physico-chimiques de l'ENIEM qui dispose de différents réactifs et appareils selon les analyses à accomplir.

On dispose de deux méthodes d'analyse ; méthode spectrale (avec le spectrophotomètre) et méthode colorimétrique (tests rapides).

➤ Réactifs utilisés pour les différents dosages

Réactifs du dosage du chrome (R1 : Peroxodisulfate de sodium 20-100%,).

Réactifs du dosage du Nickel (R1, R2, R3, R4).

Réactifs du dosage du Fer (R1, R2 : Chlorure d'hydroxylamine 80-100%, R3 : Acide acétique 25-50%, R4 : Ethanol 35-55%).

Réactifs du dosage du Zinc (R2 et R3 : Peroxyde d'hydrogène-urée 20-40%).

Réactifs dosage du phosphate (R1, R2 et R3).

➤ Matériels et appareils utilisés

- Spectrophotomètre.
- Bloc chauffant.
- pH-mètre.
- Seringues.
- Fiole jaugée de 25 ml.
- Pipette à piston.
- Becher de 25 ml.

III.3.1. Mesure de la turbidité

La mesure de la turbidité a été effectuée à l'aide d'un Turbidimètre (HACH, 2100N) comme le montre la figure III.8. Après avoir calibrer l'appareil avec des solutions d'étalons, les échantillons sont analysés en utilisant des capsules en verre bien nettoyées et bien séchées, le résultat est affiché directement sur l'écran de l'appareil, la turbine est exprimée en NTU (Nephelométric Turbidity Unit).



Figure III.8 : Mesure de la turbidité.

III.3.2. Mesure de pH

La mesure de potentiel hydrogène se fait par un pH-mètre (Inolab, WTW pH 730), comme l'indique la figure III.9.



Figure III.9 : pH-mètre de type WTW pH 730.

Mettre l'appareil en marche et étalonner avec les solutions tampons (pH=4, pH=7 et de pH=10), on vérifie la calibration du pH-mètre avec le standard pH=7. On plonge ensuite l'électrode tout en agitant légèrement dans un bécher qui comporte environ 100 ml de chaque échantillon. On laisse stabiliser et on lit ensuite la valeur de pH. Il faut également rincer l'électrode après chaque mesure.

Cet appareil nous a aussi permis de mesurer la température et la conductivité ionique de la solution.

III.3.3. Dosage de phosphate

Le dosage des phosphates (PO_4^{3-}) par la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SCHIMADZU 1601) est réalisé en complexant les phosphates en phosphomolybdique (complexe coloré en bleue) en présence de molybdate d'ammonium. Le dosage est effectué à une longueur d'onde de 880 nm.



Figure III.10 : Réactifs du dosage des phosphates.

III.3.4. Dosage des métaux

a) Dosage du chrome

Pour le dosage du chrome total, on a utilisé la méthode colorimétrique dite test rapide. Les étapes à suivre sont :

- ✓ Ouvrir une cuve ronde vide.
- ✓ Ajouter 5,0 ml de l'échantillon à analyser le pH doit être compris entre 1 et 10.
- ✓ Ajouter une cuillère de mesure remplie de R1, fermer et agiter.
- ✓ Placer la cuve ronde dans le bloc chauffant et chauffer 30 min à 120 °C.

- ✓ Sortir la cuve ronde du bloc chauffant, secouer légèrement et laisser refroidir.
- ✓ Insérer la cuve dans le spectrophotomètre puis introduire le numéro de test du dosage du chrome total.
- ✓ Faire la lecture. La solution doit être limpide et incolore.

Le dosage du chrome hexavalent a été effectué par la spectrophotométrie d'absorption atomique de type Shimadzu 6800 à la longueur d'onde 357,9 nm.

b) Dosage du nickel

Pour le dosage du nickel, on a utilisé la méthode spectrale en suivant ces étapes :

- ✓ Introduire respectivement dans une fiole jaugée de 25 ml.
- ✓ Prélever 20 ml de l'échantillon à analyser à l'aide d'une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de Nickel R1.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de Nickel R2, mélanger.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de Nickel R3, mélanger.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de Nickel R4, mélanger.
- ✓ Ajuster le volume de la fiole à 25 ml avec de l'eau distillée et mélanger.
- ✓ Allumer le spectrophotomètre et entrer le numéro de série programmé pour le nickel.
- ✓ Préparer le blanc (de l'eau distillée), faire sa lecture dans le spectrophotomètre, afin de réinitialiser ce dernier et cela en le versant dans une cuve rectangulaire.
- ✓ Après 5 min verser le contenu de la fiole jaugée dans une cuve rectangulaire.
- ✓ Placer la cuve rectangulaire dans le spectrophotomètre et faire la lecture.

c) Dosage du fer

Le dosage du fer dans l'échantillon a été fait par la méthode spectrale, au moyen d'un spectrophotomètre UV- visible, suivant ces étapes :

- ✓ Prélever 20 ml de l'échantillon à analyser à l'aide d'une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de fer R1, mélanger.
- ✓ Ajouter 1 cuillère de mesure de réactif de Fer R2, mélanger.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de fer R3, mélanger.
- ✓ Ajouter 1 ml de réactif de fer R4, mélanger.
- ✓ Ajuster le volume dans la fiole avec de l'eau distillée.
- ✓ Allumer le spectrophotomètre et faire entrer le numéro de série programmé pour le Fe.
- ✓ Préparer le blanc (de l'eau distillée), et faire la lecture dans le spectrophotomètre, afin de réinitialiser ce dernier, et cela en le versant dans une cuve rectangulaire.
- ✓ Après 5 min verser le contenu de la fiole jaugée dans une cuve rectangulaire.
- ✓ Placer la cuve rectangulaire dans le spectrophotomètre et faire la lecture.

d) Dosage du zinc

La concentration du zinc est déterminée par la méthode spectrale en suivant ces étapes :

- ✓ Ouvrir une cuve ronde, ajouter à l'aide d'une seringue, 4 ml de l'échantillon à analyser et dissoudre complètement les réactifs (pH compris entre 3 et 10).
- ✓ Ajouter 0.2 ml du réactif de Zinc R2, fermer et mélanger.
- ✓ Nettoyer la cuve de l'extérieur et mesurer après 1 min en plaçant la cuve ronde dans le spectrophotomètre après avoir saisi le numéro de série qui correspond au dosage du Zinc.
- ✓ Faire la lecture. Après la mesure, ajoute une cuillère de zinc R3 pour détoxifier le contenu de la cuve.



Figure III.11 : Réactifs du dosage des métaux.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

Les rejets chromés proviennent principalement des ateliers de métallisation (Me + Me + Cr) et des ateliers de peinture, ainsi que de ceux de rinçages. Le chrome est utilisé dans les traitements de surfaces de l'aluminium et de l'acier ainsi que dans les bains de passivation pour sceller la couche de zinc par les sels de chrome qui augmenterait sa résistance à la corrosion et lui conférer un bon aspect esthétique. Ainsi le chrome est employé lors de la phosphatation (Me + PO₄³⁻ + Cr). Le chromage s'effectue avec une forte concentration de chrome (chromage-passivation).

Les effluents industriels qui sont traités dans la station de neutralisation sont issus des différents ateliers de traitement de surfaces. Avant leurs refoulements, les eaux de rejets subissent un traitement spécial au sein de la station de neutralisation afin qu'elles soient conformes aux normes environnementales.

IV.2. Résultats des analyses des rejets liquides à l'entrée de la station de neutralisation (avant traitement)

Dans le tableau IV.1, nous avons résumé les résultats des analyses physico-chimiques effectués à la station de neutralisation des effluents industriels avant leur traitement.

Paramètres	Résultats
pH	9,2
Cr (mg/l)	6,3
Zn (mg/l)	5,3
Ni (mg/l)	5,5

Tableau IV.1 : Résultats des analyses des effluents industriels à l'entrée de la station de neutralisation (avant traitement).

Ces résultats montrent que les ateliers de traitement de surfaces des unités froid et cuisson génèrent des quantités importantes d'effluents industriels chargés en métaux lourds, non conformes aux normes environnementales, ils peuvent constituer un danger réel s'ils sont directement rejetés dans l'environnement.

Cependant, un traitement physico-chimique est exigé afin de neutraliser les cations métalliques et les différentes impuretés afin d'éviter toute contamination avec le milieu extérieur.

IV.3. Résultats des analyses des rejets liquides de la station de neutralisation (après traitement)

Dans le tableau IV.2, nous avons résumé les résultats des analyses physico-chimiques effectués à la station de neutralisation des effluents industriels après leur traitement.

Paramètres	Résultats	Norme
pH	7,9	6,5-8,5
Cr _{total} (mg/l)	0,1	0,5
Zn (mg/l)	0,25	3
Ni (mg/l)	0,2	0,5

Tableau IV.2 : Résultats des analyses des effluents industriels à la sortie de la station de neutralisation (après traitement).

En comparant les résultats des analyses physico-chimiques obtenus avant et après le traitement des effluents industriels, nous constatons une diminution des teneurs en métaux lourds dans les eaux de rejets ainsi que la conformité de la valeur de pH (7,9) avec la norme de rejets des effluents industriels.

Cependant, on déduit que la maîtrise est totale. On peut juger que les analyses physico-chimiques effectuées au sein de l'entreprise sont efficaces.

IV.4. Conformité des eaux de rejets aux normes

La conformité des eaux de rejets à la norme environnementale, se fait en comparant les teneurs en métaux lourds des eaux de rejets avec les valeurs limites de la législation algérienne cités dans le décret-exécutif-n°-06-141 du Journal officiel de la république Algérienne N°26 comme le montre la figure IV.1.

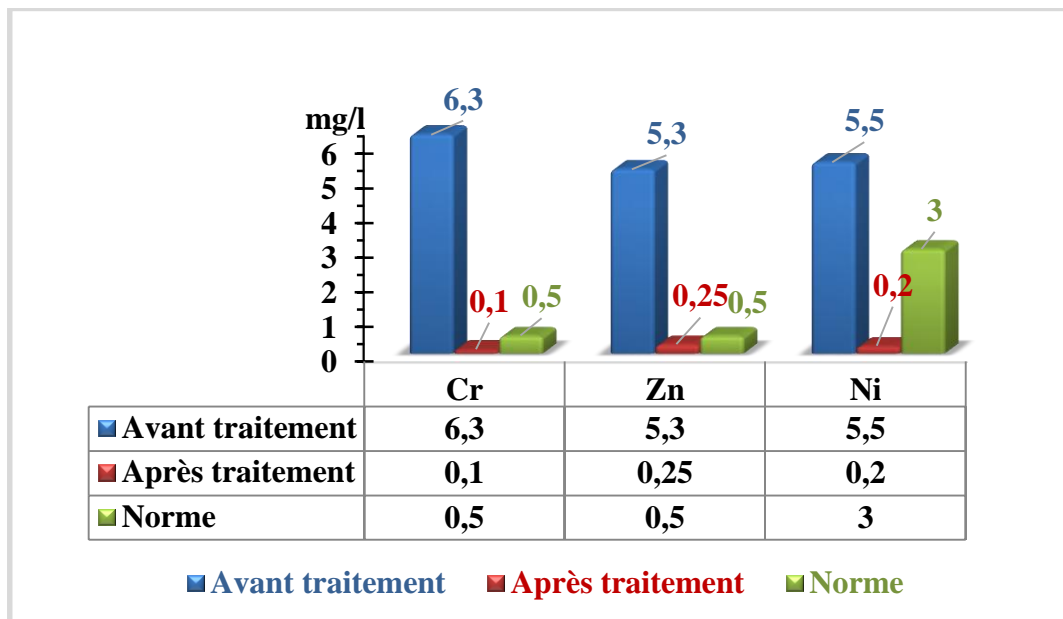


Figure IV.1 : Graphe comparatif des teneurs de métaux lourds dans les eaux de rejets.

Ces résultats montrent que l'élimination des métaux lourds est quasi-totale, le procédé d'élimination des métaux lourds par précipitation est efficace. L'enjeu économique et environnemental de ce procédé constitue un problème pour l'entreprise de fait de l'utilisation des produits floculants et coagulants qui coûtent excessivement cher qui sont des coûts de plus pour l'entreprise, et qui n'est pas un procédé vert, on peut se remédier à ces problèmes par d'autres initiatives plus vertes et moins coûteuse.

IV.5. Déchromatation des eaux

La présence du chrome hexavalent sous ses différentes combinaisons dans les eaux résiduelles, est l'indice d'une pollution très importante, on y trouve l'acide chromique qui est le composant majeur des rejets du complexe d'appareils ménagers.

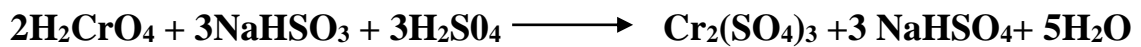
Les effluents chromés refoulés à partir des bacs tampons vers le bac de déchromatation subissent un contrôle adéquat en chrome hexavalent, ensuite neutralisés avant de les rejeter à l'extérieur de la station.

IV.5.1. Procédé de déchromatation actuel

Ce procédé utilise comme réducteur le bisulfite de sodium dont la formule chimique est NaHSO_3 .

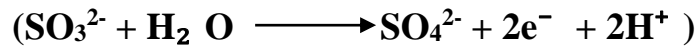
➤ *Principe*

Le bisulfite de sodium (NaHSO_3) réagit sur l'acide chromique en milieu très acide à $\text{pH} < 2,5$ selon la réaction :

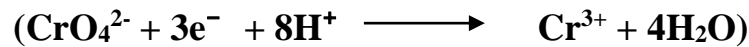


Cette réaction est le résultat de l'oxydoréduction suivante :

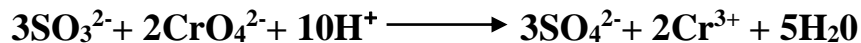
- Semi équation d'oxydation :



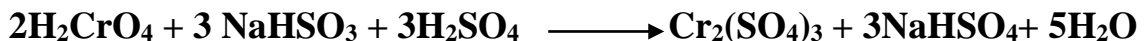
- Semi équation de réduction :



- Équation ionique :



- Équation moléculaire :



IV.5.2. Procédé de déchromatation envisagé

Notre travail consiste en l'amélioration du traitement de détoxication des eaux de rejets par l'utilisation des eaux usées du bain de décapage.

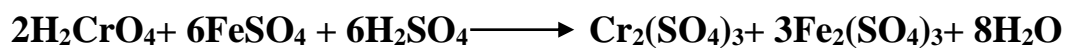
➤ **Origine du bain de décapage**

Le fer métallique utilisé pour la fabrication des cuisinières est souvent décapé au moyen d'acide sulfurique à une concentration de 7% au cours du processus de décapage. Il se dissout aussi bien de l'oxyde de fer, que du fer métallique. Un enrichissement progressif en sulfate de fer se produit.

L'eau usée est évacuée vers la station de neutralisation dans le bain des acides concentrés. Vu l'importance du produit cité ci-dessus qui est un réducteur de chrome, nous avons envisagé sa récupération.

➤ *Principe*

La réaction des sulfates ferreux avec l'acide chromique est plus tolérante, elle s'effectue à $\text{pH} < 6$ suivant la réaction :

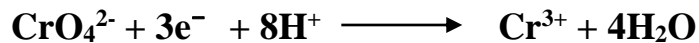


Ce qui s'explique par l'oxydoréduction ci-après :

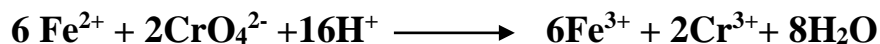
- Semi équation d'oxydation



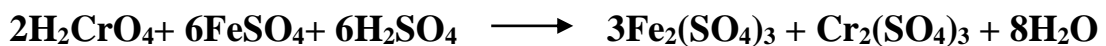
- Semi équation de réduction



- Équation ionique



- Équation moléculaire



IV.6. Traitement du chrome hexavalent par le bisulfite de sodium

❖ *Dose théorique*

- * 1 g de Cr(VI) correspond 3 g de NaHSO_3 .
- * Concentration de bisulfite 400 g/l.
- * Volume nécessaire pour réduire 1 g de Cr(VI) il faut 7,5 ml de NaHSO_3 400 g/l.
- * Concentration du bain de chrome = 0,6 g/2m³.
- * Dose théorique pour réduire 2 m³ d'eaux chromées est de 4,5 ml.

❖ Dose pratique et résultats

Les résultats des expériences de réduction du chrome hexavalent par le bisulfite de sodium sont donnés dans le tableau IV.3.

Volume de solution NaHSO₃(ml)	0	4,5	0,7(excès)	0,4(excès)
Volume de Cr(VI) (g/2m³)	0,6	0,23	0,12	0,00

Tableau IV.3 : Résultat du traitement du chrome hexavalent par le bisulfite de sodium.

Le volume total pour réduire 0,6 g/2m³ est de 5,6 ml.

La réduction totale du chrome hexavalent est obtenue à 24,5% en excès.

IV.7. Traitement du chrome hexavalent par le sulfate de fer

❖ Dose théorique

- * 1g de Cr(VI) correspond 8,76 g de FeSO₄.
- * Concentration du bain en FeSO₄ est de 40g/l.
- * Volume nécessaire pour réduire 1g de Cr(VI) est de 80,68 ml
- * Concentration du bain de chrome est de 0,6 g/2m³
- * Dose théorique pour réduire 2m³ d'eaux chromées est de 48,40 ml

❖ Dose pratique et résultats

Les résultats des expériences de réduction du chrome hexavalent par le sulfate de fer sont donnés dans le tableau IV.4.

Volume de la solution de FeSO₄(ml)	0	48,4	16(excès)	18,3(excès)
Volume de Cr(VI) (g/2m³)	0,6	0,33	0,10	0,00

Tableau IV.4 : Résultats du traitement du chrome hexavalent par le sulfate de fer.

Le volume total pour réduire 0,6 g/2m³ est de 82.7 ml

La réduction totale du chrome hexavalent est obtenue à 70.8% % en excès.

IV.8. Volume d'acide sulfurique H₂SO₄ nécessaire pour traiter 2m³ des eaux chromées

➤ Procédé au bisulfite de sodium (NaHSO₃)

❖ Dose théorique

Pour traiter 1g de Cr(VI) il faut 2,82g de H₂SO₄ qui correspond à 3,26 ml de H₂SO₄ à 17,65N (50%).

➤ Procédé au sulfate de fer (FeSO₄)

❖ Dose théorique

Le volume d'acide nécessaire pour réduire 1g de Cr(VI) est le double du volume utilisé au procédé avec le bisulfite de sodium.

Volume de H₂SO₄ = 3,26x2 = 6,52 ml.

❖ Dose pratique et résultats

Paramètres	pH (eaux arrivées)	pH (traitement)	Volume d'acide sulfurique (ml)
FeSO ₄	7,60	4,75	500
	07	4,75	400
	6,76	4,75	440
Moyenne	/	/	466
NaHSO ₃	7,60	2,1	720
	7	2,1	660
	6,76	2,1	620
Moyenne	/	/	666

Tableau IV.5 : Résultats de volume d'acide sulfurique nécessaire pour traiter 2m³ des eaux chromées avec le bisulfite de sodium et le sulfate de fer.

IV.9. Coagulation-floculation

Vu le double rôle (réducteur et coagulant-floculant) que joue le FeSO_4 dans le traitement de détoxification des effluents en général et des effluents chromés en particulier, des opérations en plus telles que coagulation-floculation sont nécessaires pour améliorer le processus de détoxification et montrer l'utilité de la récupération du bain de décapage.

Pour cela, la détermination de certains paramètres notamment le pH du milieu est indispensable pour le bon fonctionnement de ces opérations.

➤ Conditions opératoires

a) Essais effectués sur des échantillons prélevés chaque matin et soir pendant une durée de 20 jours et on fait varier le pH de neutralisation.

b) Réactif mis en œuvre : La chaux CaO ,

Le floculant polyélectrolyte.

➤ Qualité de l'eau utilisée

Mélange (M1) = mélange des effluents y compris le bain de décapage + des effluents basiques + des effluents chromés traités par le bisulfite de sodium.

Mélange (M2) = mélange des effluents acides + effluents basiques + effluents chromés traités par le bain de décapage.

Paramètre	Vitesse d'agitation (tr/min)	Temps (min)	Température (° C)
Coagulation	150	1	20-25
Floculation	50	10	20-25
Décantation	/	20	/

Tableau IV.6 : Conditions des essais de coagulation-floculation.

IV.9.1. Essais de coagulation-floculation effectués aux valeurs de pH variables

✚ 1^{er} essai à pH=7,5

Les résultats des analyses physico-chimiques des eaux sont reportés dans le tableau IV.7.

Paramètre de l'eau	Mélange (M1)	Mélange (M2)
pH	7,5	7,5
Conductivité (ms/cm)	1,386	1,310
Turbidité (NTU)	18	12
Sels dissous (g/l)	0,793	0,769
Couleur	Claire	Claire
Volume de boues (ml)	32	33

Tableau IV.7 : Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH =7,5.

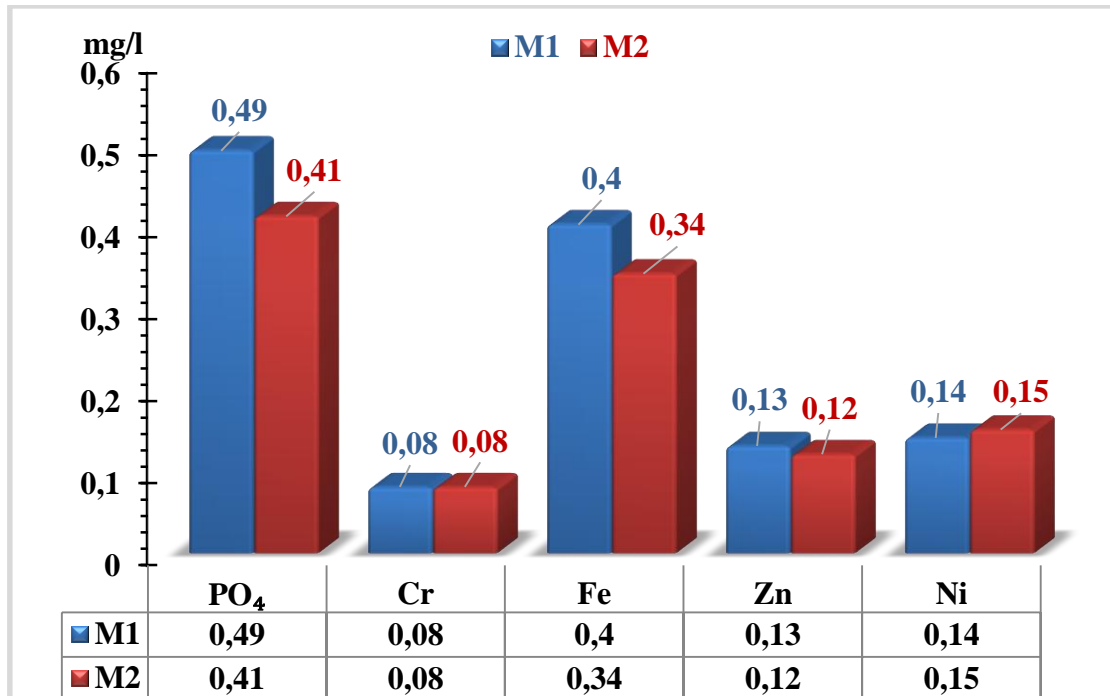


Figure IV.2. Teneurs en métaux lourds et phosphates des eaux (M1) et (M2) à pH=7,5.

✚ 2ème essai à pH=8,5

Paramètre de l'eau	Mélange (M1)	Mélange (M2)
pH	8,5	8,5
Conductivité (ms/cm)	1,422	1,143
Turbidité (NTU)	19	11
Sels dissous (g/l)	0,799	0,642
Cr (mg/l)	0,08	0,05
Couleur	Claire	Claire
Volume de boues (ml)	33	35

Tableau IV.8 : Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH=8,5.

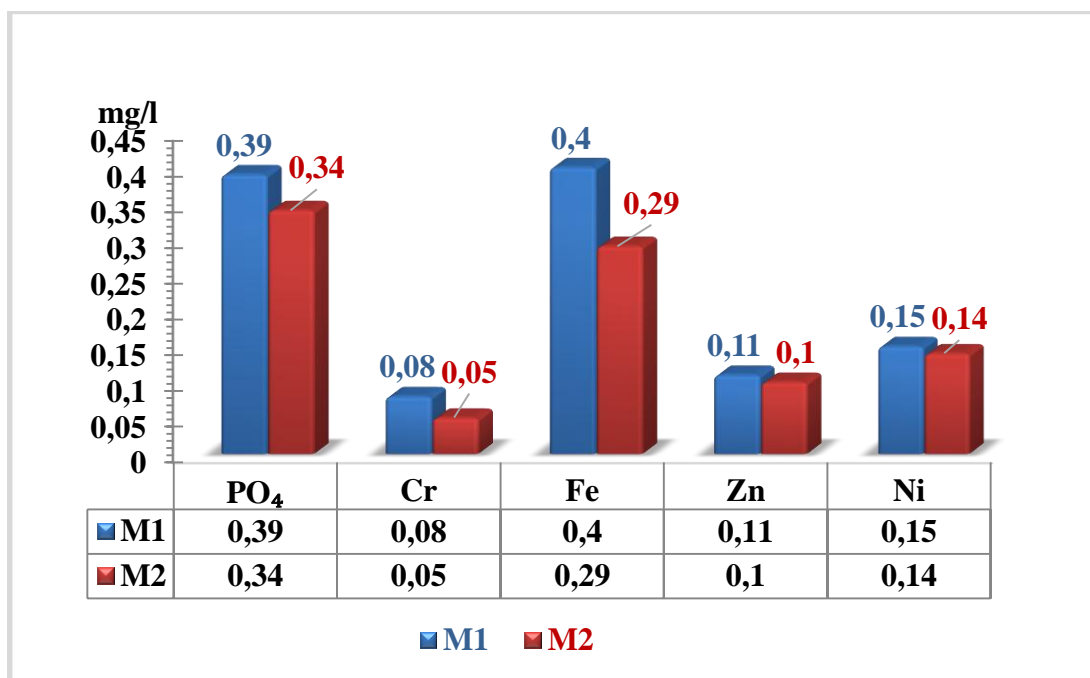


Figure IV.3. Teneurs en métaux lourds et phosphates des eaux (M1) et (M2) à pH=8,5.

Nous avons procédé aux essais de floculation-coagulation à différentes valeurs de pH et nous avons remarqué que les résultats d'analyses obtenus avec le pH=8,5 pour les eaux (M2) sont meilleurs.

IV.9.2. Essais de coagulation-floculation effectués à pH fixe en présence et en absence de la chaux

✚ 3^{ème} essai à pH=7,10

*Le floculant polyélectrolyte = 1ml

*La chaux = 125 mg/l

Paramètre de l'eau	(M1)	(M2)	(M1) + Chaux	(M2) + Chaux
pH	7,5	8,5	10,20	9,65
Conductivité (ms/cm)	1,386	1,143	1,293	1,179
Turbidité (NTU)	18	11	15	12
Sels dissous (g/l)	0,793	0,642	0,769	0,612
Couleur	Claire	Claire	Claire	Très claire
Volume de boues (ml)	32	35	37	40

Tableau IV.9 : Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH=7,10 en présence et en absence de la chaux.

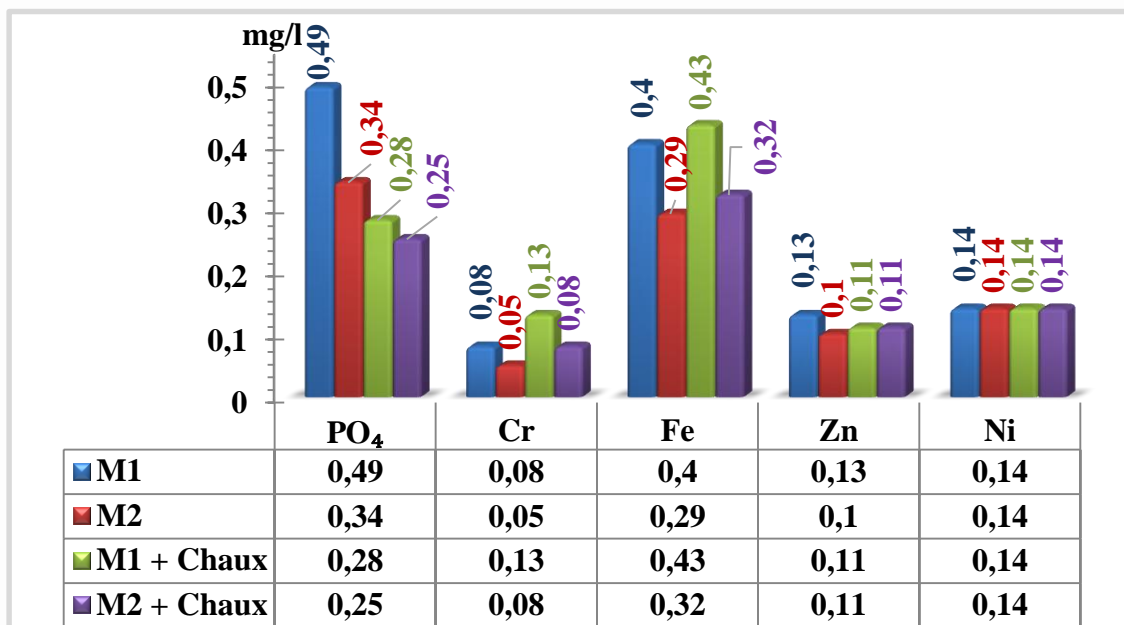


Figure IV.4. Teneurs en métaux lourds des eaux (M1) et (M2) en présence et en absence de la chaux.

La chaux est utilisée pour la clarification des eaux.

D'après des résultats des analyses, nous avons remarqué que presque toutes les valeurs obtenues sur les échantillons traités par la chaux sont élevées par rapport à ceux obtenues en absence de la chaux. Ceci peut être expliqué par l'augmentation du pH de 8,5-9,65 pour les eaux (M1). Pour remédier à ce problème, nous allons diminuer la quantité de la chaux.

4ème essai à pH=7,10

*La chaux = 62,5 mg/l

*Le flocculant (polyélectrolyte)= 1ml

En diminuant la quantité de chaux, nous avons constaté que les résultats sont meilleurs par rapport aux résultats des essais effectués précédemment.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les eaux (M2).

Paramètre de l'eau	(M1) + Chaux	(M2) + Chaux
pH de sortie	8,64	8,39
Conductivité (ms/cm)	1,256	1,153
Turbidité (NTU)	13	11
Sels dissous (g/l)	0,732	0,536
Couleur	Très claire	Très claire
Volume de boues (ml)	37	39

Tableau IV.10 : Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH=7,10.

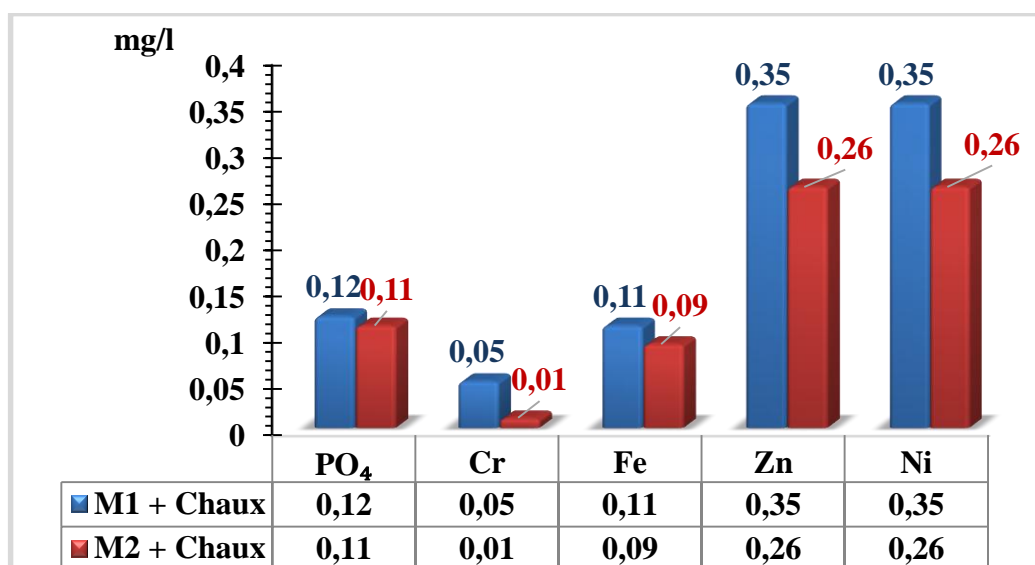


Figure IV.5. Teneurs en métaux lourds des eaux (M1) et (M2) à pH=7,10.

D'après la théorie de Schulze Hardy, la coagulation est d'autant plus efficace que la valence du cation est élevée (un ion trivalent est dix fois plus efficace qu'un ion divalent). Cela peut s'expliquer par la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui favorise la floculation des autres hydroxydes difficilement décantables.

IV.10. Détermination du temps de décantation

Le temps de décantation joue un rôle important dans la séparation des floccs formés au cours de coagulation floculation de la phase liquide.

Les résultats sont obtenus à partir du 5^{ème} essai :

Temps de décantation (min)	0	5	10	15	20
Turbidité (NTU)	18	15	10	7	7

Tableau IV.11. Résultats de la turbidité en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus, on remarque qu'avec le sulfate ferreux, que la turbidité est meilleure par rapport à celle induite par le bisulfite de sodium, ceci peut être expliqué par l'action des sulfates ferreux sur les matières en suspension qui favorise la coagulation, les sels dissous apparaissent en petites quantités.

Un temps de décantation de 15 à 20 min donne une meilleure clarification des eaux traitées.

IV.11. Comparaison des deux procédés

Les deux réactifs présentent aussi bien des avantages que des inconvénients cités dans le tableau IV.12.

Réactifs	Avantages	Inconvénients
Bisulfite de sodium	-Réduction de volume de boues	-Produit importé - Utilisation de grande quantité d'acide(H_2SO_4). -Dégagement d'odeur nocif par le dioxyde de soufre (SO_2) -Coût de déchromatation élevé.
Sulfate ferreux (Bain de décapage)	- Gain d'acide (H_2SO_4). -Suppression de produit importé ($NaHSO_3$) -Réduction du coût de déchromatation - Elimination de métaux lourds toxiques ($Fe(OH)_2$) -Formation de $Fe(OH)_3$ qui favorise la floculation des autres hydroxydes (Fe^{3+} plus favorable que Fe^{2+}) - Bonne précipitation.	- Quantité de boues un peu élevée

Tableau IV.12 : Comparaison entre le procédé au bisulfite de sodium et le procédé au sulfate ferreux.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire a pour objectif d'étudier l'efficacité de notre alternative de réduction du chrome hexavalent, qui est l'élément le plus toxique, en chrome trivalent en utilisant comme réducteur le sulfate ferreux issus des bains de décapage et aussi suivre l'efficacité des analyses physico-chimiques des eaux de rejet et leur conformité aux normes prescrite par la législation algérienne de traitement des effluents industriels.

Dans le but d'atténuer la toxicité et diminuer la teneur des effluents industriels en métaux lourds, l'ENIEM a mis en œuvre une station de neutralisation des eaux industrielles.

Les différentes analyses physico-chimiques des eaux de rejets ont montré leurs conformités par rapport aux normes édictées par la législation, cela témoigne de l'efficacité des traitements physico-chimiques réalisés au sein de L'ENIEM (procédé par précipitation chimique). Cependant ce qui cause problème c'est le coût excessif des produits chimiques utilisés pour la déchromatation et la floculation-coagulation.

Pour remédier à ça, on a procédé à une nouvelle perspective qui consiste à utiliser le sulfate ferreux (bain de décapage) comme agent réducteur et qui a trouvé son efficacité en diminuant le volume d'acide sulfurique utilisé. La formation de l'hydroxyde ferrique nous donne l'avantage d'utiliser ce dernier au niveau du stade de la coagulation-floculation avec association de la chaux.

Cette addition de coagulants nous donne une qualité meilleure de l'eau traitée par rapport à l'actuel procédé qui se limite à la seule utilisation des polyélectrolytes.

Le procédé de précipitation chimique avec le bain de décapage peut constituer une alternative face au problème économique et écologique de l'entreprise.

La présence des métaux lourds dans les eaux de rejets peut causer d'énormes problèmes écologiques à cause de la non biodégradabilité de ces derniers, il faut donc être vigilant afin de préserver l'environnement et la biodiversité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **G P Marsh**, « Man and Nature, Physical Geography as Modified by Human Action », Charles schribner, 1864.
- [2] **PNAE-DD** : Plan National d'Actions pour l'Environnement et le Développement Durable, 2002.
- [3] **E. Koller**, « traitement des pollutions industrielles - eau, air, déchets, sols, boues », 2^{ème} édition, DUNOD, Paris, 2009.
- [4] **N Rahmine, N Nasrallah, R Ihadadene**, « L'environnement », Edition Pages bleues, Alger, 2018.
- [5] **Décret-exécutif-n°-06-141**, Journal officiel de la république Algérienne N°26, 23 Avril 2006.
- [6] **G Miquel**, « Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé », Rapport. Assemblée Nationale, Sénat. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 2001.
- [7] **M L El Hachimi, M Fekhaoui, A E Abidi, A Rhoujatti**, « Contamination des sols par les métaux lourds à partir de mines abandonnées : le cas des mines Aouli-Mibladen-Zeïda au Maroc », Cahiers Agricultures, 2014.
- [8] **Y. Sikuzani, S. Boisson, S C. Kaleba, C N. Khonde, F. Malaise, J M. Halleux, J. Bogaert, F Mkankumbi**, « Dynamique de l'occupation du sol autour des sites miniers le long du gradient urbain-rural de la ville de Lubumbashi, RD Congo », Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement, 2020.
- [9] **S Gombert**, « Pollution atmosphérique par les métaux lourds, biosurveillance des retombées », Edition sciences/ADEME, 2005.
- [10] **P Duverneuil, B Fenouillet, C Chaffot**, « Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », Editions Lavoisier, Paris, 1997.
- [11] **S Igoud**, « Valorisation des Boues Résiduaire Issues des Stations d'Épuration Urbaines par leur Epannage dans les Plantations Forestières », Rev. Energ. Ren. : Production et Valorisation – Biomasse, 2001.
- [12] **C Ngo, A Régent**, « Déchets, effluents et pollution : impact sur l'environnement et la santé », Edition Dunod, Paris, 2012.

- [13] **A Stéphanie, B Emmanuel, B Marie, H François, L Laurence, H Maud, L Stéphanie**, « Méthodes spectrométriques d'analyse et caractérisation », Axe Génie des procédés, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1997.
- [14] **A K Pendias, H Pendias**, « Trace elements in soils and plants », Boca Raton (Florida) : CRC Press, 2001.
- [15] **E Abe, S G Delye, J C Alvarez**, « Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés », Ann Toxicol Anal. 2010.
- [16] **G Crini, P M Badot**, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique », Besançon : Presses universitaires de Franche-Comté, 2007.
- [17] **K E Giller, E Witter, S P Mcgrath**, « Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review », Soil Biology and Biochemistry, 1998.
- [18] **A S Prasad**, « Clinical biochemical and nutritional spectrum of zinc deficiency in human subjects: an update », Nutrition Reviews, 1983.
- [19] **A Senapati, R.P.H. Thompson**, « Zinc deficiency and the prolonged accumulation of zinc in wounds », British Journal of Surgery, 1985.
- [20] **A S Prasad, G J Brewer, E B Schoemaker, P Rabbani**, « Hypocupremia induced by zinc therapy in adults », Journal of the American Medical Association, 1978.
- [21] **J K Campbell, C F Mills**, « Toxicity of zinc to pregnant sheep », Environmental Research, 1979.
- [27] **M Katya-Katya, A Ensminger, L Mejean, et G Derley** « The effect of zinc supplementation on plasma cholesterol levels », Nutrition Research, 1984.
- [23] **R A Anderson**, « Chromium and insulin resistance ». Nutrition Research, 2003.
- [24] **JB Vincent**, « Elucidating a biological role for chromium at a molecular level », Accounts of Chemical Research, 2000.
- [25] **INRS**, « Nickel et ses oxydes », Fiche toxicologique 68, 2009.
- [26] **E Nieboer, A A Jusys, J O Nriagu, E Eds Nieboer**, « Chromium in the Natural and Human Environment », John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [27] **G Baysinger, L I Berger, R N Goldberg, H V Kehiaian, K Kuchitsu, G Rosenblatt, D L Roth, D Zwillinger**, « Handbook of Chemistry and Physics », 82nd Edition, 2001.

- [28] **P Trumbo, A A Yates, S Schlicker, M Poos** « Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc », J. American Dietetic Association, 2001.
- [29] **INRS**, « Trioxyde de chrome », fiche toxicologique n°12019, 2019.
- [30] **S K Nataraj, K M Hosamani, T M Aminabhavi**, « Potential application of an electro dialysis pilot plant containing ion exchange membrane in chromium removal », Desalination, 2007.
- [31] **M Muthukrishnan, B K Guha**, « Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration », Desalination, 2008.
- [32] **J Yoon, G Amy, J Chung, J Sohn, Y Yoon**, « Removal of toxic ions (chromate, arsenate, and perchlorate) using reverse osmosis, nanofiltration, and ultrafiltration membranes », Chemosphere, 2009.
- [33] **F Gode, E Pehlivan**, « A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution », Journal of Hazardous Materials, 2003.
- [34] **B Verma, C Balomajumder**, « Hexavalent chromium reduction from real electroplating wastewater by chemical precipitation », Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia, 2020.

ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Transfert des métaux dans l'environnement en milieu continental	6
Figure I.2	Classification périodique des éléments.	9
Figure II.1	Diagramme potentiel-ph du chrome	16
Figure II.2	Diagramme de spéciation des espèces de Cr(III)	22
Figure II.3	Procédé d'élimination du chrome hexavalent au bisulfite de sodium	23
Figure III.1	Complexe d'appareils ménagers de l'ENIEM.	28
Figure III.2	Schéma de la station de neutralisation de la CAM.	32
Figure III.3	Schéma de principe de déchromatation.	34
Figure III.4	Schéma du principe de neutralisation 1ère et 2ème stade.	34
Figure III.5	Schéma du principe de floculation et de décantation.	35
Figure III.6	Séparateur lamellaire.	35
Figure. III.7	Stockage des boues au niveau de la station.	36
Figure III.8	Mesure de la turbidité.	37
Figure III.9	pH-mètre de type WTW pH 730.	37
Figure III.10	Réactifs du dosage des phosphates.	38
Figure III.11	Réactifs du dosage des métaux.	40
Figure IV.1	Graphe comparatif des teneurs de métaux lourds dans les eaux de rejets.	43
Figure IV.2.	Teneurs en métaux lourds et phosphates des eaux (M1) et (M2) à pH=7,5.	49
Figure IV.3.	Teneurs en métaux lourds et phosphates des eaux M1 et M2 à pH=8,5.	50
Figure IV.4.	Teneurs en métaux lourds des eaux (M1) et (M2) en présence et en absence de la chaux.	51
Figure IV.5.	Teneurs en métaux lourds des eaux (M1) et (M2) à pH = 7,10.	52

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels	7
Tableau I.2	Sources de métaux lourds issus des activités anthropiques	10
Tableau I.3	Zones de pH de précipitation des principaux métaux.	11
Tableau I.4	Métaux indispensables et/ou toxiques aux organismes vivants à un certain seuil	13
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques du chrome	15
Tableau III.1	Chaîne de décapage par immersion.	30
Tableau III.2	Chaîne de nickelage chromage.	31
Tableau III.3	Chaîne de zingage.	32
Tableau III.4	Bassins de réception.	33
Tableau III.5	Bassins de traitement.	33
Tableau IV.1	Résultats des analyses des effluents industriels à l'entrée de la station de neutralisation (avant traitement).	41
Tableau IV.2	Résultats des analyses des effluents industriels à la sortie de la station de neutralisation (après traitement).	42
Tableau IV.3	Résultat de traitement du chrome hexavalent par le bisulfite de sodium.	46
Tableau IV.4	Résultats de Traitement du chrome hexavalent par le sulfate de fer.	46
Tableau IV.5	Résultats de volume d'acide sulfurique nécessaire pour traiter 2m ³ des eaux chromées avec le bisulfite de sodium et le sulfate de fer.	47
Tableau IV.6	Conditions des essais de Coagulation-floculation.	48
Tableau IV.7	Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH = 7,5.	49
Tableau IV.8	Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH=8,5.	50
Tableau IV.9	Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH = 7,10 en présence et en absence de la chaux.	51
Tableau IV.10	Résultats des analyses des eaux (M1) et (M2) à pH = 7,10.	52
Tableau IV.11	Résultats de la turbidité en fonction de temps.	53

Tableau IV.12	Comparaison entre le procédé au bisulfite de sodium et le procédé au sulfate ferreux.	54
---------------	---	----

RESUME

La production des effluents a atteint son paroxysme notamment dans le secteur industriel et dans l'extraction minière. Dans le but de réduire cette pollution, les entreprises industrielles doivent relever de nombreux défis dans le domaine de l'environnement en faisant preuve de vigilance en mettant en œuvre un plan de gestion efficace.

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés aux rejets liquides des unités de traitement de surfaces (ENIEM) de Tizi-Ouzou, particulièrement le chrome hexavalent. Les méthodes mises en œuvre aujourd'hui pour traiter les effluents industriels chargés en chrome (VI) visent généralement à le réduire en chrome (III) afin de diminuer son impact écotoxicologique et sont ensuite réduits en boues. Notre étude se résume à une optimisation du procédé de déchromatation des effluents plus économique et plus vert que le procédé utilisé actuellement au sein de l'entreprise, en utilisant le sulfate ferreux des bains de décapage, au lieu du bisulfite de sodium utilisé actuellement. L'objectif de ce traitement est essentiellement la protection de l'environnement et l'obtention d'une eau dépourvue de métaux lourds conforme aux normes de rejets édictées par la législation.

Mots clés: Rejets industriels, traitement de surfaces, précipitation chimique, déchromatation chrome(VI).