

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

**Caractérisation physico-chimique des effluents
de l'unité de galvanoplastie ENIEM en vue de
leur valorisation**

Présenté par : **Melle TERKMANI Silya**

Mr KHELIF Hamza

Soutenu publiquement le 13 /07/2022, devant le jury d'examen composé de:

Mr SAHMOUNE Amar	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mme KLALECHE/MITICHE Lynda	MCA	U.M.M.T.O	Rapporteur
Mme MELLIL Baya	Professeur	U.M.M.T.O	Examinatrice
Mr BERRADJ Omar	MCA	U.M.M.T.O	Examineur

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.

Nous remercions cher Dieu le tout puissant de nous avoir donné cette chance d'avancer, le courage et la volonté d'entamer et de finir ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide précieuse de notre encadreur **Mme KLALECHE/MITICHE Lynda**, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO qu'on tient à remercier spécialement pour avoir proposé ce sujet intéressant d'actualité, pour son soutien, son suivi permanent, son écoute et sa disponibilité et également pour sa grande expérience et pour tous les conseils fructueux qu'elle n'a jamais cessé de nous prodiguer et qui a contribué pleinement à alimenter notre savoir.

Nos sincères remerciements vont également à **Mr SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou, pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire, sa sympathie et sa gentillesse. On le remercie également d'avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à **Mme MELLIL Baya**, professeur à l'UMMTO et à **Mr BERRADJ Omar**, Maître de Conférences Classe A à l'UMMTO. pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner et évaluer ce modeste travail.

Nos remerciements s'adressent également aux personnels de l'entreprise ENIEM particulièrement à **Mr SEBTI** qui a su nous guider et nous orientés à bien mener notre étude. Un grand remerciement à toute personne qui a contribué au bon déroulement de notre stage au sein de cette entreprise, leur accueil chaleureux, leur aide et leur soutien moral.

Nos profonds remerciements vont également à tous les membres de notre équipe de recherche et à toutes les personnes qui nous ont aidés et soutenus de près ou de loin.

On n'oublie pas de remercier nos professeurs ainsi nos camarades avec qui on a partagé de bons moments durant notre cursus universitaire.

Enfin, on tient à adresser nos sincères remerciements à nos familles (parents, frères et sœurs) pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné un sens à mon existence, en m'offrant une éducation digne de confiance, celle qui m'a attendu avec impatience le fruit de leur bonne éducation. A ma mère OUIZA qui sans elle je ne serai où je suis maintenant, tu seras à jamais ma plus grande fierté et la source de mon bonheur

Que Dieu tu garde pour nous

A ma grand-mère ORDIA qui est ma deuxième mère, celle qui me doit énormément de choses

A mon frère MHANI et sœur MOUNIA qui m'ont toujours soutenu et épaulé

A tous ceux qui ont cru en moi et qui m'ont encouragé dans les moments les plus difficiles

HAMZA

/

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique	
I.1. Pollution	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Définition	4
I.1.3. Différents types de pollution.....	4
I.1.3.1. Pollution de l'eau.....	4
I.1.3.2. Pollution de l'air.....	5
I.1.3.3. Pollution du sol.....	6
I.2. Effluents industriels.....	8
I.2.1. Définition.....	8
I.2.2. Origines de déchets industriels.....	8
I.2.2.1. Effluents généraux de fabrication	8
I.2.2.2. Effluents particuliers.....	8
I.2.2.3. Les eaux de circuit de refroidissement.....	8
I.2.3. Gestion de déchets.....	9
I.2.4. Boues industrielles.....	9
I.2.5. Procédés de traitement	10
I.2.6. Démarche actuelle des entreprises industrielles en matière d'environnement.....	10
I.2.7. Diversité des situations de pollution industrielle.....	11
I.3. Les métaux lourds.....	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Sources des métaux lourds.....	14
I.3.2.1. Sources naturelles	14
I.3.2.2. Activités humaines	14
I.3.3. Toxicité des métaux lourds.....	16
I.3.3.1. Comportement du zinc, du nickel et du chrome dans l'environnement	16
I.3.3.2. Caractéristiques générales du zinc, du nickel et du chrome.....	17
I.3.3.3. Utilisation en traitement de surfaces	17
I.3.3.4. Toxicité du zinc, du nickel et du chrome	18
I.4. Présentation générale de l'entreprise ENIEM.....	19
I.4.1. Différentes unités du complexe des appareils ménagers.....	19

I.4.1.1. Unité froide.....	20
I.4.1.2. Unité cuisson.....	20
I.4.1.3. Unité climatisation.....	20

CHAPITRE II Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes	22
II.1. Introduction.....	22
II.2. Caractérisation des rejets solides	22
II.2.1. Méthodes de caractérisation des boues.....	22
II.2.2. Minéralisation des boues.....	23
II.2.3. Principe de l'absorption atomique.....	24
II.3. Caractérisation des effluents liquides.....	26
II.3.1. Présentation du laboratoire.....	26
II.3.2. Réactifs utilisés pour les différents dosages.....	26
II.3.3. Matériels et appareils utilisés.....	26
II.3.4. Echantillonnage.....	28
II.3.5. Modes opératoires des techniques physico-chimiques	29
II.4. Présentation de la station de neutralisation	37
II.4.1. L'origine des rejets dans la station de neutralisation.....	38
II.4.2. Le fonctionnement de l'installation	39
II.4.3. Phases de traitement dans la station de neutralisation	39
II.4.3.1. Dechromatation	39
II.4.3.2. Neutralisation première étape	41
II.4.3.3. Neutralisation deuxième étape	41
II.4.3.4. Flocculation	42
II.4.3.5. Décantation	43
II.4.3.6. Extraction des boues	44
II.4.3.7. Stockages des boues	45

CHAPITRE III: Résultats et discussion

III. Résultats et discussions.....	47
III.1. Introduction.....	47
III.2. Caractérisation des boues.....	47
III.2.1. Caractéristiques préliminaires des boues.....	47
III.2.2. Teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux dans les boues.....	49

III.2.3. Teneurs en anions dans les boues.....	49
III.2.4. Teneurs en métaux lourds dans les boues	51
III.3. Analyses physico-chimiques des effluents liquides	53
III.3.1. Conformité des normes.....	53
III.3.2. Résultats des analyses des rejets liquides a l'entrée de la station.....	54
III.3.3. Résultats des analyses des rejets liquides après traitement.....	54
CONCLUSION GENERALE.....	56
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	59
ANNEXES	



INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Le rejet dans l'environnement de déchets toxiques est un problème d'actualité qui concerne à la fois les collectivités publiques et les entreprises industrielles qui se voient imposer des normes de rejet et de stockage de plus en plus contraignantes. Les activités industrielles, dans leur grande diversité, sont les principales sources de rejet d'une grande variété de sous-produits toxiques et ou nocifs issus soit des opérations de production industrielle de différents équipements ou bien des opérations de dépollution de leurs effluents liquides ou gazeux.

Les déchets sont généralement rejetés sous forme de résidus liquides ou solides pouvant contenir toute sorte d'espèces chimiques caractéristiques des substances minérales ou organiques utilisées dans le procédé. L'industrie de traitement et de revêtement de surfaces représente une des plus grandes activités génératrices de déchets émis sous forme de boues d'hydroxydes de métaux métalliques (Cr, Cd, Pb, Ni, Cu et Zn, etc.) et d'adjuvants comme les cyanures, bases et acides très dangereux pour la santé humaine et l'environnement. Ces polluants proviennent des eaux de rinçage et du traitement des bains usés. Du fait de leur toxicité élevée, une multitude de textes sont promulgués pour réglementer la gestion de ces effluents industriels et préserver l'environnement. De plus la réglementation impose des concentrations résiduelles en métaux de plus en plus faibles et des conditions de stockage des boues de plus en plus sévères. Pour cela, les industriels sont contraints à utiliser de meilleures techniques disponibles pour satisfaire aux seuils de présence des polluants exigés dans les bains usés après traitement et aussi développer des technologies de traitement des boues plus propres et plus efficaces.

Actuellement, les principales techniques d'élimination et de valorisation des boues urbaines sont: l'épandage (30 à 40%), l'incinération (20%), l'enfouissement (20%), le compostage (5 à 10 %). Mais ces techniques traditionnelles sont de plus en plus controversées. Il existe un coût élevé pour l'enfouissement. De même des problèmes liés à la pollution atmosphérique et aux apports d'énergie important semble remettre en cause l'incinération.

Afin de définir le devenir des boues, par le recyclage, la valorisation ou la mise en décharge, il est indispensable de déterminer leur composition chimique pour cibler les procédés de traitement adéquats à mettre en œuvre selon la présence ou l'absence de métaux toxiques. L'élimination et/ou la valorisation des métaux polluants ou non par des

procédés de technologie verte reste la voie la plus viable du point de vue économique et environnementale.

La présente étude porte sur la caractérisation des polluants chimiques tels que les anions PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , Cl^- et les métaux lourds contenus dans les effluents solides et liquides de l'unité de traitement de surfaces (ENIEM) de Tizi-Ouzou située à proximité de l'oued Sébaou. Ces unités génèrent en aval des quantités importantes de boues chargées principalement en métaux lourds chrome, nickel, zinc. Ces derniers initialement présents dans les rejets liquides et solides peuvent être, soit directement rejetés dans l'environnement ou après lessivage des boues par les eaux de pluies, drainés dans l'oued et contaminer ainsi les nappes aquifères. Leur quantification souvent à l'état de traces dans des matrices complexes ainsi que la décontamination de ces boues à des teneurs inférieures aux normes stipulées sont nécessaires.

Nous allons aborder dans le premier chapitre, les généralités sur la pollution, un aperçu sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement ainsi que les procédés de traitement des effluents industriels liquides et solides.

Le second chapitre est consacré à la démonstration du matériel utilisé pour la réalisation expérimentale comprenant la mesure des différents paramètres physico-chimiques ainsi que les méthodes de traitement.

Le troisième chapitre traite des résultats de la caractérisation des déchets liquides et solides ainsi que le dosage des anions et des métaux contenus dans le rejet de cette unité industrielle (ENIEM).

Nous terminons notre étude par une conclusion générale où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I

**ÉTUDE
BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. Pollution

I.1.1. Introduction

La pollution est tout ce qui affecte notre santé, généralement sous forme de matière mais aussi sous forme d'ondes. Cette pollution frappe l'air, l'eau et le sol. Elle peut aussi toucher et dégrader la santé humaine, animale et végétale.

Prendre l'air de nos jours nous laisse perplexe car on parle beaucoup de la pollution à effet de serre (Echange d'énergie entre l'espace, l'atmosphère terrestre et la surface de la terre).

La plus grande source de ce phénomène mondial est le volume de production de déchets et effluents notamment les éléments toxiques comme les métaux lourds à savoir : le Zn, Cr, Ni, Cu, Pb, ...etc qui augmente sans cesse au fil du temps. Cette révolution industrielle qui contamine le milieu par des agents polluants au-delà de la norme a attiré les intentions et a déclenché la sonnette d'alarme et l'inquiétude de nos responsables de l'environnement afin de procéder à une dépollution et une protection des sols de toute substance chimique toxique et rejet industriel qui agresse la nature dans laquelle nous vivons.

I.1.2. Définition

D'après le comité scientifique de la maison blanche, 1974, le terme pollution est défini comme suit : « C'est une modification défavorable du milieu naturel qui apparait en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes » [1].

I.1.3. Différents types de pollution

Il existe trois importants types de pollution :

I.1.3.1. Pollution de l'eau

Inhérentes au développement des activités humaines, les sources potentielles de pollution des eaux se sont multipliées au cours du siècle dernier [2].

Le séminaire d'experts européens à Genève, en 1961 a opté pour la définition suivante : « Un cours d'eau est considéré comme étant pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont directement ou indirectement modifié du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celle-ci se prête moins facilement à toute les utilisations auxquelles elle pourraient servir à leur état naturel ou à certaines d'entre elles » [3].

La pollution d'eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Les composés organiques et les métaux lourds constituent une grave menace pour la vie des humains, ils peuvent affecter la qualité physico-chimique des eaux [4]. L'origine de cette contamination est l'existence de métaux lourds qui proviennent des eaux de station d'épuration à des quantités élevées au-dessus de la norme.

Une étude a été faite dans la zone industrielle de Douala-Bassa (Cameroun) [5] afin d'évaluer l'ampleur de la pollution des cours d'eau et des nappes superficielles et de prédire la vulnérabilité de ces dernières. La particularité de l'étude a apporté sur la caractérisation de la matière organique et de la dynamique des métaux lourds, notamment le plomb (Pb), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu). Les résultats montrent que les eaux s'enrichissent dans le réseau où elles deviennent acides (pH=5,8), plus minéralisées (623 à 818 ms/cm) suite aux apports générés par les activités industrielles. Une source de pollution au nickel est révélée dans les eaux souterraines qui comportent l'exploitation durable de cette source d'eau, tout cela entraîne la mort des poissons et tout être vivant qui en consomme.

I.1.3.2. Pollution de l'air

Fort utilisé de nos jours, le terme pollution atmosphérique [1] désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques libérés par l'homme dans l'atmosphère, mais aussi les substances malodorantes qui, sans être vraiment dangereuses dans l'immédiat pour les organismes vivants, exercent tout de même une action perturbatrice sur l'environnement.

Nous citons les grandes sources de cette pollution :

- Polluants liés au transport (Tous les véhicules, revêtement des routes,...)
- Polluants d'origines naturelles (l'érosion des sols, sels marins,...)

- Polluants liés aux activités domestiques et collectives (Traitement des espaces verts, le chauffage domestique, ...)
- Polluants liés aux activités industrielles (Les centrales de production électrique, les usines d'incinération, ...)

La cause la plus pertinente de la pollution de l'air reste l'activité industrielle tel que les équipements mécaniques (Pièces de voiture, outillage, machine, ...), les usines de production d'acides et les raffineries de pétrole. Les conséquences affectent l'homme en développant des problèmes cardiovasculaires, des allergies, des crises d'asthme, des cancers de poumon ou de la peau, des naissances prématurées ou des malformations mais aussi ça affecte le climat.

I.1.3.3. Pollution du sol

Quand on nous parle de pollution, on a tous en tête la pollution atmosphérique ou pollution des eaux mais il n'y pas de cela ; près de la moitié des sols du globe sont aujourd'hui pollués, c'est une pollution silencieuse. La dégradation du sol [1] peut être considérée comme une accumulation de plusieurs effets provoqués par les polluants anthropologiques sur les diverses transformations physiques, chimiques et biologiques.

La contamination du sol par les métaux lourds qui sont toxiques est une source d'inquiétude pour la planète et pour l'environnement. Les activités minières et les industries chimiques engendrent la précipitation des métaux (Ni, Cu, Cr, Pb, ...) en migration de ces derniers et leur incrustation dans de plus de 60 cm de profondeur. Les produits dérivés du pétrole qui sont relâchés dans l'environnement se décomposent et contribuent au problème. A titre d'exemple ; en Australie [6], près de 80 000 sites auraient leur sol contaminé. En Chine, 16 % de l'ensemble des sols sont contaminés, environ trois millions de sites potentiellement pollués dans la zone économique.

Tous ces chiffres ont poussé nos scientifiques à enchaîner des études et des analyses sur ces terres contaminées, en voici quelques expériences :

Une étude a été faite à Madagascar pour observer les effets de la pollution sur les sols, les résultats ont montré qu'au début de la saison culturale, les effluents résultent une diminution de pH et une forte salinité dans les rizières ; accumulation du potassium et du

sodium. Par conséquent, le rendement en riz obtenu est faible ($< 2t / ha$) tant dis que celui recueilli dans la plaine de Laniera peut atteindre jusqu'à $5t / ha$.

Une autre analyse s'est déroulée au Niger [7] en 2016 ; 27 échantillons de sol ont été prélevés de différents terrains. En utilisant la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif, des concentrations en élément (As, Cd, Cr, Ni, Pb, et Zn) dans les sols ont été déterminées et qui dépassent le seuil réglementaire.

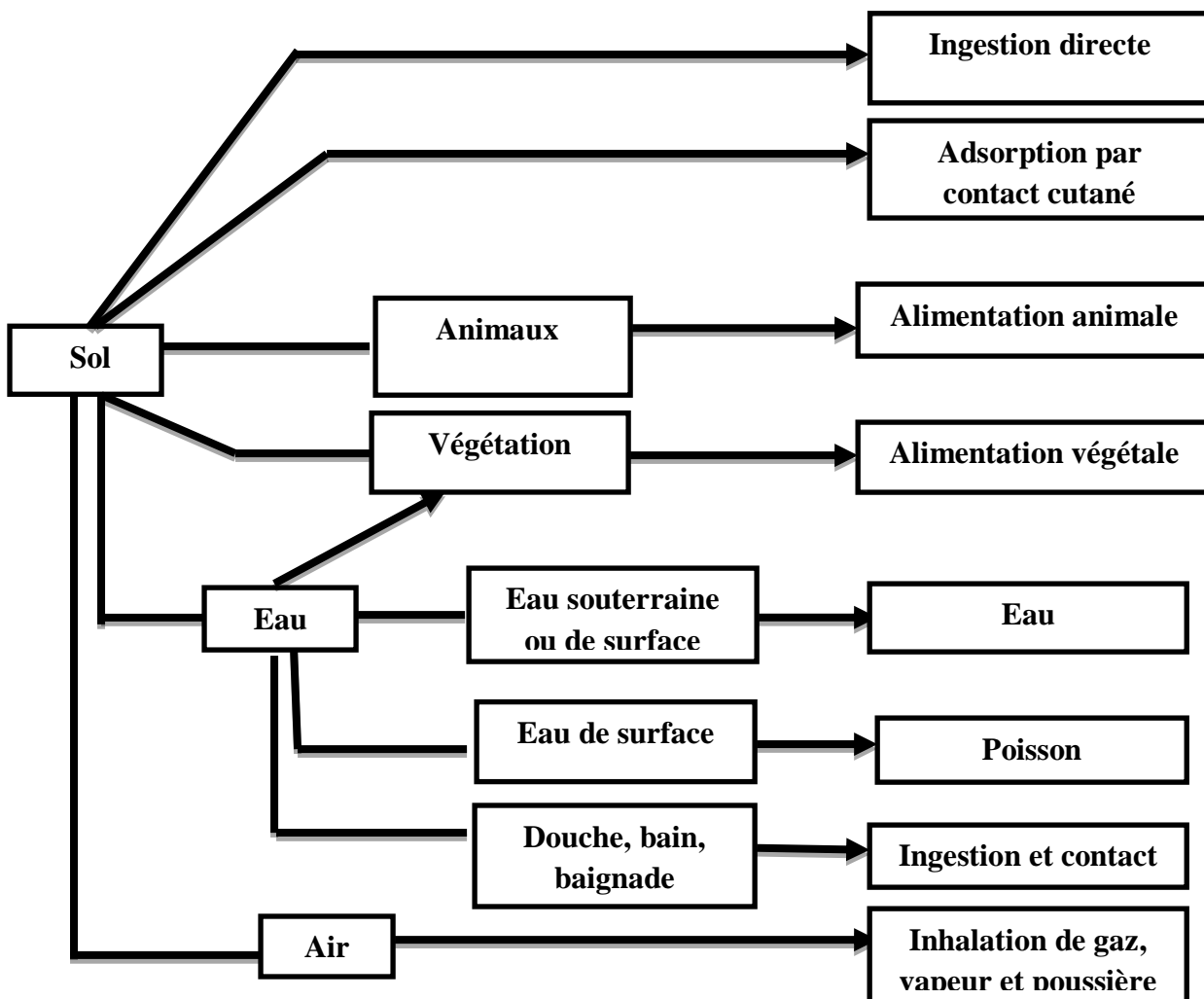


Figure I.1: Schéma du parcours des métaux lourds.

I.2. Effluents industriels

I.2.1. Définition

Ce sont toutes les eaux usées provenant de locaux utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux ménagères usées et les eaux de ruissèlement. Il existe autant de pollution industrielle qu'il existe d'industrie.

On empruntera la définition qui présente le déchet comme étant «Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance ou matériau, produit ou bien... abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » [8].

I.2.2. Origines de déchets industriels

Les déchets de production sont présents dans toutes les entreprises de production de matière première de transformation ou de biens.

Matériellement, ces sources se localisent tout au long des chaînes de production : sous-produits de fabrication, chutes, matériaux d'emballages, de conditionnement et produits défectueux [9].

Ces effluents peuvent être répartis comme suit :

I.2.2.1. Effluents généraux de fabrication

La plus part des procédés conduisent à des rejets polluants qui proviennent du contact de l'eau avec le gaz, liquides ou solides.

I.2.2.2. Effluents particuliers

On distingue :

- Le bain de décapage : qui génère de la soude usée les eaux ammoniacales
- Les sels métalliques : traitement de surface, métallurgie
- Les rejets toxiques et les rejets concentrés.

I.2.2.3. Les eaux de circuit de refroidissement

Ce sont des eaux abondantes et généralement non polluées, car elles n'ont pas de contact avec les produits fabriqués, elles peuvent être comme les eaux chaudes.

I.2.3. Gestion de déchets

Nous retrouvons des déchets communs et des déchets industriels, ils sont plus précisément classés selon la nomenclature suivante :

DMA : déchets ménagers assimilés (emballages, carton en papiers, plastiques, bois et verre)

DS : déchets spéciaux (déchets ferreux, la tôle, aluminium, cuivre, pneus)

DSD : déchets spéciaux dangereux (huiles, boues résiduares, déchets de soins, emballages des produits chimiques et des peintures)

DNS : déchets non spécifiés (polystyrène expansé qui est la mousse blanche antichoc)

Les déchets sont triés sélectivement à la source, selon leur nature, par la suite, ils sont soit valorisés, soit mis en décharge, soit stockés dans la zone de stockage de déchets.

I.2.4. Boues industrielles

La majorité des procédés de traitement des effluents résiduares transfèrent les agents polluants vers les boues sans pour autant les détruire complètement [10]

Dans le contexte social, économique et environnemental actuel du développement durable, la production de boues de décantation dans les stations d'épuration est en constante augmentation et leur gestion requiert des moyens importants. Il est nécessaire d'examiner les nombreuses façons d'utiliser et optimiser cette production minérale [11]. La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration [12-14]. Les boues résiduares représentent une matière première de différents éléments (matière organiques, éléments fertilisant (N, P,...), d'éléments trace métalliques, d'éléments trace organiques et d'agents pathogènes). Selon la dose appliquée, les boues peuvent couvrir en partie ou en totalité, les besoins des cultures en azote, en phosphore, en magnésie, calcium et en soufre ou peuvent aussi corriger des carences à l'exception de celle en potassium [15-17].

Le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel sont des éléments traces qui sont présents dans les boues et qui sont aussi indispensables au développement des végétaux et des animaux. Ces mêmes éléments traces métalliques peuvent se révéler toxiques à trop fortes doses [18]. D'autres tels que le cadmium et le plomb sont des toxiques potentiels [19,20].

Les importantes contaminations chimiques viennent des rejets industriels (utilisation de solvants, déchets de bricolage, ...). Du fait de la décantation lors du traitement, ces contaminations chimiques se retrouvent dans les boues à très grandes concentrations par rapport aux eaux usées [21].

I.2.5. Procédés de traitement

La grande majorité des boues résiduelles est mise en décharges ou épandues sur le sol agricole. La présence des éléments métalliques dans ces boues, les rend nuisibles non seulement pour l'agriculture mais aussi, pour tout l'environnement (contamination de la nappe phréatiques et les produits récoltés,...).

Le traitement de cette boue se traduit par la mise en œuvre de technologies toujours plus performantes, avec un objectif constant qui permet une réduction importantes des éléments métalliques toxiques qui posent un problème d'ordre éco toxicologique [22].

Parmi les techniques de traitement des boues, l'incinération occupe une place importante. En effet, l'incinération des boues permet une combustion totale de la boue pour un temps court [12]. Les travaux réalisés sur l'incinération des boues dans un réacteur à lit fluidisé s'orientent généralement vers la valorisation énergétique, le traitement des émissions gazeux [23] et la réutilisation des cendres récupérées après la combustion de ces boues [24,25]. Pendant la combustion, lorsque le métal est libéré par la destruction de la matrice de la boue, il peut, en fonction de ses propriétés physiques et chimiques, soit se vaporiser puis se condenser sur des particules de cendres volantes, soit réagir pour former des nouveaux composés [26]. D'après Barton [27], le processus de volatilisation d'un métal est une fonction complexe du temps, de la température et de la composition contrôlée par les transferts de matière et de chaleur couplés aux réactions chimiques gouvernées par la cinétique.

I.2.6. Démarche actuelle des entreprises industrielles en matière d'environnement

Depuis l'engagement de l'économie algérienne dans le processus d'un réajustement structurel (mai 1994), la question environnementale figure parmi les préoccupations importantes des pouvoirs publics. Institutionnellement, le secteur de l'environnement est dirigé par un secrétariat d'Etat depuis janvier 1995. De nombreux textes réglementaires

ont été adoptés au cours de cette période et concernent notamment les déchets dangereux, la création d'un fonds national d'environnement et l'institution d'une taxe sur les activités dangereuses ou polluantes en 1992 et que doivent verser annuellement toutes les installations classées. La démarche des entreprises industrielles dans le domaine de l'environnement est conditionnée par la réglementation existante en la matière et surtout la capacité à la faire respecter par les services chargés de la protection de l'environnement.

I.2.7. Diversité des situations de pollution industrielle

Depuis 1993, plusieurs inventaires et études ont été réalisées en ce qui concerne les industries polluantes par les services de l'environnement et par les départements des ministères de l'industrie et de l'énergie. Des audits environnementaux ont été menés sur des complexes industriels considérés comme les plus polluants et d'autres sont programmés à court terme. On peut résumer de la manière suivante, à partir d'une étude pilotée par la Banque Mondiale [28], les caractéristiques de la pollution industrielle en Algérie.

Tout d'abord, certaines activités industrielles (textiles, sidérurgie et industrie de la cellulose) utilisent des quantités considérables d'eau et les rejettent sans recyclage, polluées et polluantes, après une seule utilisation. Les entreprises concernées utilisent en moyenne plus de deux fois le volume d'eau prévu pour leur besoin. A titre d'illustration, l'étude révèle que si le seul complexe CELPAP de Baba Ali (industrie de la cellulose) épurait et recyclait ses eaux usées, il permettrait une économie d'eau correspondant aux besoins d'une agglomération de 100 000 habitants. Dans un pays fortement marqué par la sécheresse et l'insuffisance des ressources mobilisables en eau potable, cette problématique devient cruciale.

Les unités industrielles rejettent des quantités considérables de déchets et matériaux récupérables (phosphogypses dans l'industrie pétrochimique, lactosérum dans l'industrie laitière, déchets de fonderie, matériaux d'emballage et de conditionnement tels que les plastiques, les papiers, le fer etc.). A titre d'illustration, l'exemple de l'ENPEC (électrochimie) de Sétif qui pourrait récupérer jusqu'à 1 500 tonnes de plomb et 150 tonnes de zinc par an. Les usines de peinture de l'ENAP pourraient récupérer, après régénération, jusqu'à 100 tonnes de solvants.

Il a été remarqué que certains déchets solides industriels présentant un caractère parfois toxique sont mis en décharge dans la nature. Seuls les déchets radioactifs ont fait l'objet d'une prise en charge sérieuse et stricte. Quant aux déchets spéciaux, hautement dangereux, le mode de leur élimination n'est pas encore bien défini. Certaines unités industrielles les exportent en vue de leur neutralisation et d'autres les stockent à leur niveau dans l'attente d'une éventuelle solution.

Selon la même étude, les déchets dangereux, produits et stockés dans les décharges des entreprises, totalisent une quantité de 150 000 tonnes concentrées principalement dans les régions du nord. L'accroissement de ces quantités dépendra du développement de ces entreprises. Une seule entreprise comme l'ENMTP (fabrication de matériels de travaux publics) produit et stocke des déchets de sel de cyanure (100 kg/mois) et des boues de chrome (300 kg/mois) dans des endroits non consolidés. Les exemples de ce type sont multiples. Un dossier a été réalisé sur cette question spéciale. Il fait mention de 18 entreprises (24 usines et complexes industriels) détenant d'importants stocks de déchets hautement dangereux. Ce problème a figuré parmi les premiers dossiers étudiés par la commission nationale de l'environnement après son installation en mai 1997.

Enfin, la question de la gestion des déchets ne concerne pas uniquement les entreprises productrices de ces déchets. D'une manière générale, la notion de récupération était absente dans la démarche managériale de ces entreprises comme dans le fonctionnement de l'économie. Très peu d'entreprises ont été constituées à ce sujet. La récupération est une activité économique importante qui doit émerger dans le tissu économique. Des mécanismes d'incitation devraient être définis par les pouvoirs publics.

I.3. Les métaux lourds

I.3.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.

- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium (Z=11).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Dans les sciences environnementales, on considère comme métal lourd tout métal présentant un danger pour la santé des populations par sa présence dans la nourriture, l'eau ou l'air.

Selon la définition historique, il n'existe que trois métaux lourds : le plomb, le cadmium et le mercure mais la classification périodique des éléments permet aussi d'identifier comme métaux lourds tous les éléments compris entre le cuivre et le plomb.

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	Tc	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		

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments.

Les métaux lourds ne sont pas seulement un problème de la pollution de l'air ; ils sont bio-persistants, endommagent les écosystèmes et détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Certains sont cancérigènes pour l'homme. Ils sont de plus en plus utilisés dans divers secteurs d'industrie moderne. Ces substances chimiques constituent un danger dont certains sont violemment toxiques pour l'environnement. Leur toxicité est importante même s'ils sont à des faibles concentrations dans les organismes vivants car ils s'accumulent au fur et à mesure des adsorptions et des précipitations.

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer, la plus part du temps, leur effet toxique concerne le système nerveux, le sang ou les moelles osseuses donc la nécessité d'éliminer ou de récupérer ces métaux lourds polluants pour l'environnement n'est plus à discuter [29].

I.3.2.Sources des métaux lourds

I.3.2.1. Sources naturelles

Les métaux sont présents dans notre environnement en quantités plus ou moins importantes, pouvant aller de traces jusqu'au métal pratiquement pur dans certains gisements miniers. Entraînés par les phénomènes naturels dans le géo cycle de la matière [30] (érosion des sols et des roches, transport aérien...), ils peuvent se trouver à des concentrations, souvent, non négligeables dans les eaux naturelles. Les sols dérivés de l'érosion des roches volcaniques acides (rhyolites, granites), contiennent généralement moins des éléments essentiels (Cu, Co, Zn...) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments à lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation.

I.3.2.2. Activités humaines

Le développement considérable des activités humaines a entraîné, depuis le début du siècle, une augmentation des besoins en matières premières, y compris en métaux [31]. Cette consommation s'est traduite par une croissance parallèle des rejets dans l'environnement. L'augmentation des concentrations en cations métalliques dans les eaux naturelles a conduit par le passé à des accidents tristement célèbres. Les procédés utilisés par les industries d'extraction minières et les fonderies (broyage, filtration, lavage, fusion, raffinage...) génèrent des quantités importantes des métaux lourds dans les effluents et l'atmosphère et viennent ensuite toutes les industries de transformation utilisant les métaux sous une quelconque forme (métallurgie, galvanoplastie, tannerie, chimie...), les activités de combustion des énergies fossiles (centrales thermiques, industrie automobile...), et les usines d'incinération ou de traitement de déchets [32]. Le secteur agricole utilise aussi des dizaines de milliers de tonnes des métaux lourds chaque année, comme micro nutriments

(Zn, Mn, Fe, Cu, Mo) principalement dans les fertilisants phosphatés (Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Cr), ou composants des pesticides (Cu, As, Pb, Hg, Zn).

La plupart des métaux se trouvent dispersés dans le sol, l'air et l'eau, leur répartition est hétérogène, les teneurs sont légèrement faibles dans les trois compartiments de l'environnement. Cependant, les niveaux de concentrations sont plus élevés à proximité des sites industriels où la pollution est beaucoup plus importante.

Les métaux lourds proviennent dans une très large mesure, des activités humaines, domestiques et surtout industrielles. Elle est une conséquence directe de notre développement technologique.

Le tableau I.2 présente les principaux polluants rencontrés en traitement de surfaces ainsi que leurs origines [33, 34].

Polluants	Origine de sa présence dans l'environnement
Métaux (zinc, nickel, chrome, cuivre, aluminium, fer, cadmium)	préparation de surfaces, dépôt chimique, dépôt électrolytique, conversion, anodisation, traitement thermique, démétallisation
Cyanures (CN⁻, SCN⁻)	dégraissage, dépôt, traitement thermique
Matières en suspension (MES)	hydroxydes métalliques, carbonates, poussières
Composés phosphorés	dégraissage, phosphatation, traitement thermique, brillantage, nickelage chimique
Composés azotés (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻)	dégraissage, décapage, dépôt, phosphatation, traitement thermique, gravure, brunissage
Composés Organiques	huiles, graisses, solvants, mouillants, brillanters
Composés organo-halogénés	huiles chlorées, solvants de dégraissage et solvants de peinture
Fluorures	décapage, passivation, polissage, dépôt
Acides et bases	régulation du pH, décapage, etc
Déchets dangereux (boues...)	épuration des effluents liquides

Tableau I.2 : Liste des polluants spécifiques au traitement de surfaces.

I.3.3. Toxicité des métaux lourds

Les métaux sont une classe particulière de toxiques et ont une large gamme de toxicité. Certains sont des oligo-éléments à faibles concentrations se révèlent phytotoxiques à concentration plus élevée et perturbent donc la croissance des végétaux. Le tableau I.2 donne quelques exemples de métaux qui sont des oligo-éléments, des toxiques et des phytotoxiques.

D'autres éléments (Cd, Hg, Pb) sont toxiques pour les animaux et l'homme et sont susceptibles de se concentrer dans les végétaux et de contaminer ainsi la chaîne alimentaire.

Oligo-éléments indispensables aux végétaux ou animaux	Éléments phytotoxiques	Éléments toxiques pour les animaux et l'homme	Éléments toxiques pour les végétaux et les animaux.
B	B	As	Ag
Co	Co	Ba	
Cr	Cu	Bi	Be
Cu	Li	Cd	Cr
Mo	Ni	Mo	F
Se	Sn	Pb	Hg
Zn	Zr	Se	

Tableau I.3: Métaux essentiels et/ou toxiques, pour les organismes humains, animaux et végétaux.

I.3.3.1. Comportement du zinc, du nickel et du chrome dans l'environnement

Comme d'autres métaux lourds, le zinc, le nickel et le chrome ont des caractéristiques qui font qu'ils représentent un risque potentiel pour la santé humaine et les écosystèmes et posent en outre un problème environnemental majeur. Persistants et

mobiles dans l'environnement, leur large utilisation dans le commerce et l'industrie augmente leur possibilité d'accumulation dans l'eau, le sol, la chaîne trophique [35].

I.3.3.2. Caractéristiques générales du zinc, du nickel et du chrome

Les métaux lourds désignent l'ensemble des éléments métalliques de forte masse atomique. Ils sont présents généralement sous forme de traces dans tous les compartiments de l'environnement : eau, air, sol et biosphère [36-39].

Le zinc(II), le nickel(II) et le chrome(III) sont des oligo-éléments essentiels c'est-à-dire qu'ils sont nécessaires à faible dose pour la vie de nombreux organismes, [40-42]. Mais en carence ou en excès, ces métaux peuvent devenir toxiques, avec des effets négatifs sur les organismes vivants. Un effet protecteur du zinc par rapport à la toxicité des autres métaux a été mis en évidence.

L'observation des relations Zn-Ni montre que les mammifères ayant un déficit en nickel ont aussi un manque en zinc. De plus un manque en nickel a pour résultat une diminution conséquente du zinc dans les organes [40]. Par ailleurs, pour le zinc et le nickel, la forme divalente est l'état d'oxydation le plus courant, car le plus stable sur une large gamme de pH. Le chrome élément n'existe pas à l'état naturel. Actif d'un point de vue d'oxydoréduction, il est stable dans l'environnement sous deux états d'oxydation : trivalent et hexavalent, auxquels il faut associer des propriétés chimiques, une toxicité, une mobilité et une biodisponibilité différentes. La forme hexavalente est hautement toxique pour les êtres vivants. Elle est soluble, plus mobile dans les sols et plus biodisponible que le Cr(III), [43,44].

I.3.3.3. Utilisation en traitement de surfaces

Le zinc est principalement utilisé pour la galvanisation des aciers, assurant leur protection de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % du zinc exploité dans le monde et l'acier galvanisé est utilisé dans le secteur automobile. Les autres procédés de traitement de surfaces utilisant le zinc sont outre les peintures, l'électrozingage, la métallisation, les dépôts en phase vapeur, la sérardisation.

L'utilisation du nickel par voie électrolytique ou chimique dépend de l'objectif recherché. Le revêtement électrolytique compte parmi les principales sources d'émission de ce métal dans l'environnement [40]. Offrant une résistance élevée à l'oxydation et à la corrosion le nickel pourra être utilisé en sous couche. Il peut former des alliages

métalliques aux propriétés intéressantes avec le fer ou le cuivre. Il a aussi une fonction décorative, en tant que revêtement brillant. Enfin, le nickel montre des propriétés physicochimiques dont une microdureté et une ductibilité importantes et permet l'étanchéité du dépôt [45].

Le chrome est aussi largement utilisé dans les activités industrielles, en témoigne la production mondiale de son minerai de l'ordre de 107 tonnes (2001) [37]. Le Cr(VI) est généré couramment à partir de sources anthropomorphiques (responsables d'une pollution étendue par le chrome et ayant augmenté sa biodisponibilité et sa biomobilité). Une part importante de cette production est à attribuer au traitement de surfaces où le chrome est très largement utilisé comme inhibiteur de corrosion dans l'électrodéposition ou les finitions métalliques [40], Pour cette utilisation, les effluents contiennent de l'ordre de 25-100 mg/L de Cr(VI) et 5-50 mg/L de Cr(III) .

Le Cr(III) est quant à lui majoritaire dans les rejets des activités de dépôts décoratifs [44]. Il faut ainsi distinguer chromage décoratif et chromage dur. Dans le premier cas, ce sont les qualités de brillance, de résistance au ternissement et de dureté du chrome qui sont mises en avant. Quant au chromage dur, il garantit au matériau une résistance à la corrosion et à l'usure [46, 47]. De par sa production et son utilisation, le Cr(VI) devient alors un polluant important dans le milieu naturel [43].

Enfin, il est fréquent que deux métaux soient associés au cours des traitements. Ainsi l'ajout d'aluminium dans un bain de zinc évite la formation d'un dépôt fer-zinc indésirable à la surface des pièces. De plus, le dépôt combiné de nickel et de chrome est le plus utilisé pour l'aspect décoratif des pièces [45].

I.3.3.4. Toxicité du zinc, du nickel et du chrome

Le zinc sous forme métallique a une faible toxicité par inhalation et voie orale. Certains composés du zinc (sous forme Zn^{2+}) ont des effets délétères. Des cas de mortalité sont aussi relevés pour $ZnCl_2$. Le zinc participe au maintien de l'intégrité du système immunitaire. Mais des doses trop élevées de Zn^{2+} peuvent entraîner une altération des réponses immunitaires [48].

Le contact avec du nickel métallique peut avoir un effet allergisant chez certaines personnes. Des cas de mortalité par toxicité aiguë ont été rapportés suite à l'ingestion de Ni(II). Mais le problème posé par le nickel vient surtout d'une exposition chronique dans un cadre professionnel. Le nickel est ainsi répertorié dans les tableaux de maladies

professionnelles, en tant que facteur aggravant de risque de cancer du poumon. La classification du nickel comme cancérigène n'est pas unanime selon les organismes de référence. Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a classé en 1990, les composés du nickel, sauf sa forme métallique, comme cancérigènes (groupe 1) [42].

Le chrome, excepté sous forme métal peut avoir un effet sensibilisant (asthme ou dermatite). Le chrome(VI) possède des propriétés carcinogènes et tératogènes. Selon des résultats combinés d'études épidémiologiques et cancérigènes sur des espèces animales, le chrome(VI) est reconnu pour être un cancérigène humain et a été listé comme tel pour la 1ère fois, dans le premier rapport annuel sur les substances carcinogènes de 1980.

I.4. Présentation générale de l'entreprise ENIEM

Le complexe d'appareils ménagers CAM se trouve au cœur de la zone industrielle de Oued-Aissi, à 10 km de la ville de Tizi-Ouzou sur la route nationale 12.

Le CAM est l'un des plus grand complexe du pays, il forme avec l'unité de lampes Mohamadia (ULM), l'Entreprise Nationale des Industries de l'Électroménagers(ENIEM). C'est une entreprise publique et économique issue de la restructuration 1983 de l'ancienne SONELEC mise en place en 1977. Elle est la plus importante du tissu industriel de la wilaya de Tizi-Ouzou et le plus important fournisseur d'équipements électroménagers en Algérie. Elle occupe une superficie de 472 838.00 m² et est composé d'environ 1700 employés.

La mission de cet organisme est d'assurer la production, le montage, la commercialisation, le développement et la recherche dans les différentes branches de l'électroménager notamment les appareils de cuisson, cuisinières à gaz, radiateurs, chauffe bain, chauffe-eau, les réfrigérateurs, congélateurs, climatiseurs, comptoirs et armoires frigorifiques.

L'entreprise a pour but l'amélioration de la qualité des produits, la maîtrise des couts de production, l'augmentation des capacités d'études et de développement, l'amélioration de la maintenance de l'outil de production des installations, la valorisation des ressources humaines, l'augmentation des taux d'intégration (interne et externe) ainsi que le volume de production.

Elle est constituée de quatre unités de fabrications (unité froid, unité cuisson, unité

climatisation, unité prestations techniques) 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), puis gratifiée en 2003 de l'ISO 9001 version 2000. Ainsi, depuis 1997 les produits de l'ENIEM sont à 0/100 CFC.

I.4.1. Différentes unités du complexe des appareils ménagers

La restructuration du CAM en 1998 a donné lieu à sa réorganisation en trois unités de production spécialisées par produit.

I.4.1.1. Unité froid

Elle est composée de quatre lignes de montage :

- Une ligne pour les réfrigérateurs table top, petit modèle.
- Une ligne pour les réfrigérateurs grands modèles.
- Une ligne pour le réfrigérateur 520 litres.
- Une ligne pour les congélateurs et les conservateurs.

Et des ateliers de fabrications suivantes :

- Refendage et coupe en longueur de la tôle.
- Presse et soudure.
- Traitement et revêtement de surface.
- Pièces métalliques.
- Thermoformage et moussage.

I.4.1.2. Unité cuisson

Elle est chargée de fabriquer des cuisinières à gaz butane et à gaz naturel, elle assure la transformation des tôles, l'assemblage, le traitement et le revêtement des cuisinières (émaillage, zingage et chromage). Elle dispose aussi d'un laboratoire d'essais de matières, composants et produits finis.

I.4.1.3. Unité climatisation

Elle est constituée d'un atelier presse pour tôlerie et de trois lignes de montage ;

- Une ligne pour les climatiseurs.
- Une ligne pour les machines à laver.
- Une ligne pour les chauffe-eaux / chauffe-bain.

Cette unité abrite des produits hétérogènes car le métier principal dans ce domaine est le montage.

Le complexe comporte aussi une unité commerciale et une unité de prestations techniques dont le rôle est de fournir des prestations techniques et des services nécessaires aux unités de production, telle que la répartition des outils et moules, fabrication de pièces de recharges mécanique.



CHAPITRE II

**MATÉRIELS
ET MÉTHODES**

II.1. Introduction

Les métaux émis dans l'environnement se présentent sous différentes formes (ions, complexes et composés variés de sels. Etant donné leur toxicité élevée, les normes en vigueur régissant leur émission sont de plus en plus strictes et implique la mise en place de divers traitements des eaux polluées.

L'industrie de traitement de surface est bien connu pour avoir des rejets fortement chargés en métaux lourds [49,50]. Le cas de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Électroménagers (ENIEM) nous a fourni les déchets solides de la présente étude: des boues issues de la station de traitement des eaux résiduaires qui ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique.

Le complexe (ENIEM) situé à Oued Aissi (Tizi-Ouzou) est l'une parmi les nombreuses industries qui rejettent ces métaux lourds. De ce fait, une caractérisation physico-chimique des boues et des bains de cette unité a été effectuée, au vu, d'une évaluation des possibilités de mise en décharge et des risques que les boues peuvent induire.

II.2. Caractérisation des rejets solides

II.2.1. Méthodes de caractérisation des boues

Les échantillons des boues sont recueillis dans des flacons en polyéthylène, rincés au préalable avec de l'eau distillée. Tandis que les bains usés sont conservés dans des flacons en verre propres et séchés.

Les boues sont séchées à l'air libre pendant une semaine, puis broyées et tamisées à 1mm et puis sont stockées dans des flacons en polyéthylène.

La teneur en matières sèches (MS) dans les boues est déterminée par séchage d'une masse connue à température de 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante.

Le taux de matières volatiles sèches (MVS) est obtenu après un séjour de deux heures d'une masse connue de la matière sèche dans une étuve à une température de 550°C. On peut déduire le taux de matières minérales qui est égale à :

$$MM = 100 - MVS$$

La mesure du pH a été effectuée directement par pénétration d'électrode de pH combinée (E B 202 BNC) reliée à un pH-mètre (Novo-Quick74 875).

La teneur en chlorure est déterminée grâce à la méthode argentimétrique de Mohr. Cette méthode consiste à extraire le chlore avec de l'eau chaude puis le doser par une solution de nitrate d'argent en utilisant le chromate de potassium comme indicateur coloré. [51].

Le dosage des phosphates par la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (SCHIMADZU 1601) est réalisé en complexant les phosphates en phospho-molybdique (complexe coloré en bleu) en présence de molybdate d'ammonium. Le dosage est effectué à une longueur d'onde de 880 nm [51].

Le dosage des carbonates est réalisé par un titrage en retour de l'acide en excès ayant servi à leur destruction.

Les alcalins et alcalino-terreux ont été dosés par spectrométrie de flamme (Jenway PFP 7).

Le dosage des métaux lourds dans les boues a été réalisé par la technique de spectrophotométrie d'absorption atomique (SCHIMADZU 6800) après une mise en solution des boues.

Par contre, les bains usés ne nécessitent aucune minéralisation, une dilution appropriée est suffisante pour faire le dosage.

II.2.2. Minéralisation des boues

Le dosage des métaux lourds à l'état de trace par la technique d'absorption atomique exige une mise en solution des échantillons solides (boues) à analyser par action d'acides forts tels que : l'acide chlorhydrique, nitrique ou sulfurique.

L'étape de minéralisation est déterminante pour la qualité des résultats analytiques. Pour cela un certain nombre de principes sont à respecter:

- limiter la prise d'essai;
- les réactifs doivent être de haute pureté;

- la quantité de réactifs mise en œuvre doit être la plus faible possible;
- les filtrations et les transvasements doivent être évités pour simplifier les opérations chimiques. L'objectif étant la solubilisation des éléments à doser, une partie de la matrice peut rester en tant que résidu insoluble, dans la mesure où celui-ci ne retient pas les éléments étudiés.

Plusieurs essais ont été réalisés afin de comparer diverses méthodes de mise en solution. La méthode adoptée est la digestion de la boue à l'eau régale qui est un moyen de mise en solution rapide et nécessitant moins de manipulations qui pourraient apporter des contaminations tout au long d'un mode opératoire plus complexe.

Dans notre cas, on a effectué la minéralisation par addition de l'eau régale qui est un mélange d'acides concentrés (HCl 1V+ HNO₃ 3V). Ce dernier est considéré comme étant le moyen le plus efficace et le plus rapide pour la dissolution des boues.

Le mode opératoire est décrit ci-dessous:

On prélève 1g d'un échantillon préalablement séché pendant 24h à 105°C, on l'introduit dans un ballon de 250 ml avec 6 ml d'eau distillée et 20 ml d'eau régale. Le tout est chauffé à 150 °C à reflux pendant deux heures. La solution est filtrée puis transvasée dans une fiole de 100 ml et complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Les solutions étalons des métaux à doser sont préparées par des dilutions appropriées de solutions standard de concentrations égales à 1000 ppm.

II.3. Caractérisation des effluents liquides

La caractérisation des effluents liquides a été effectuée au laboratoire d'analyses physico-chimiques de l'ENIEM. Un programme d'analyse d'eau de la station d'épuration au niveau du laboratoire chimique a été mis en place afin de s'assurer du bon fonctionnement de la station de neutralisation et permet aussi de dire que les résultats fournis ont une qualité satisfaisante pour répondre aux normes fixées par la réglementation environnementale.

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

II.3.1. Présentation du laboratoire

Le laboratoire de chimie est situé au centre de l'entreprise, son principal rôle est d'effectuer des analyses physico-chimiques pour les chaufferies et la station de neutralisation (les effluents liquides industriels). Il dispose de différents réactifs et appareils selon les analyses à accomplir.

II.3.2. Réactifs utilisés pour les différents dosages

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

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

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

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

e : Réactifs du dosage du la DCO (acide sulfurique 80%, sulfate de mercure(II) <0.5%, bichromate de potassium).

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

II.3.3. Matériels et appareils utilisés

- Spectrophotomètre.
- Bloc chauffant.
- pH-mètre.
- Seringues.
- Fiole jaugée de 25 ml.
- Pipette à piston.
- Becher de 25 ml.
- Pissette d'eau distillée.



Figure II.1: Bloc chauffant.

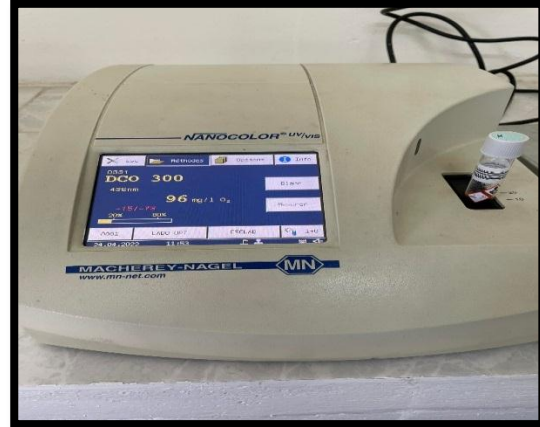


Figure II.2: Spectrophotomètre UV-Visible



Figure II.3 : Réactifs du dosage des phosphates.



Figure II.4 : pH-mètre.



Figure II.5: Réactifs du dosage de chrome.



Figure II.6: Réactif du dosage de nickel.



Figure II.7: Réactifs du dosage de zinc.



Figure II.8: Réactifs du dosage de fer.



Figure II.9: Réactifs du dosage de la DCO.

II.3.4. Echantillonnage

Le prélèvement est effectué au niveau de l'entrée et sortie de la station de neutralisation et le canal final pendant la période mai-juin de l'année 2022.

L'échantillonnage se fait par le prélèvement des échantillons représentatifs suivant plusieurs conditions :

- ✓ Les bouteilles préparées pour les prélèvements des échantillons sont appropriées aux analyses spécifiques prévues par le laboratoire d'analyse.
- ✓ Pendant le prélèvement, les bouteilles d'échantillonnages doivent être rincées plusieurs fois avec l'eau distillée puis avec l'eau à prélever puis remplir à ras bord.
- ✓ Avant l'acheminement des bouteilles d'échantillons au laboratoire, leur identification est nécessaire en mettant une étiquette qui comportera toute information sur l'échantillon (nom de l'échantillon, date et heure de prélèvement, les points de rejets et leurs natures).

- ✓ Le port d'une blouse, masque et gants sont obligatoires.



Figure II.10: Bouteilles d'échantillonnage étiquetées.

II.3.5. Modes opératoires des techniques physico-chimiques

a) Potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel hydrogène, est un paramètre qui permet de mesurer l'acidité ou la basicité d'une solution. Ce paramètre conditionne un grand nombre d'équilibres physico-chimiques et dépend de facteurs multiples, dont la température et l'origine de l'eau.

➤ Mode opératoire

- ✓ Allumer le pH-mètre.
- ✓ Retirer la capsule qui protège la sonde de mesure.
- ✓ Bien rincer la sonde avec l'eau distillée.
- ✓ Verser une quantité d'échantillon à analyser dans un bécher.
- ✓ Plonger la sonde de mesure dans le milieu à analyser, agiter l'électrode afin d'éliminer les bulles d'aires emprisonnées et attendre que la lecture se stabilise.
- ✓ Effectuer la lecture du pH.

b) Demande chimique en oxygène DCO

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans les eaux à l'aide du bichromate de potassium à

150°C. Elle est exprimée en mg O₂/l. La valeur du rapport DCO/DBO (*La demande biochimique en oxygène DBO*) indique le coefficient de biodégradabilité d'un effluent, il permet aussi de définir son origine

Elle est particulièrement indiquée pour mesurer la pollution d'un effluent industriel.

Mode opératoire

La méthode spectrale consiste en la détermination photométrique de la diminution en chromates après une oxydation de 2 heures à l'aide de dichromate de potassium, de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent à 148°C. Les étapes à suivre sont comme suit :

- ✓ Ouvrir une cuve ronde contenant de l'acide sulfurique 80%, de sulfate de mercure(2) <0.5% et du bichromate de potassium. La tenir inclinée et ajouter lentement sans mélanger, 2 ml de l'échantillon à analyser en utilisant la seringue.
- ✓ Fermer la cuve à fond, l'insérer dans le récipient de sécurité et secouer en la tenant au bouchon (la cuve s'échauffe, la solution reste trouble jusqu'à ce qu'elle soit chauffée).
- ✓ Placer ensuite dans un bloc chauffant à 148 °C pendant 2h.
- ✓ Après 2 h, faire sortir la cuve du bloc chauffant, 10 min plus tard (la cuve est encore chaude), secouer et laisser refroidir à température ambiante.
- ✓ Nettoyer bien la cuve de l'extérieur.
- ✓ Insérer la cuve dans le spectrophotomètre puis introduire le numéro de test du dosage de la DCO sur l'appareil.
- ✓ Faire la lecture.

c) Dosage du chrome total

Pour le dosage des ions chrome, 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 (la valeur du pH doit être comprise entre pH 1 et 10).
- ✓ Ajouter une cuillère de mesure (orange) remplie à ras bord de R1, Fermer et agiter vigoureusement.

- ✓ Placer la cuve ronde dans le bloc chauffant et chauffer pendant 30 min à 120 °C ou 1h à 100°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

d) Dosage du phosphate total

La concentration de phosphate est déterminée par la méthode spectrale. Elle consiste en une détermination photométrique en tant que bleu de molybdène après hydrolyse acide et oxydation à 100 -120 ° C.

- ✓ Ouvrir une cuve ronde.
- ✓ Ajouter 0,2 ml de l'échantillon à analyser (pH 0 à 10) et 1 NANOFIX R2.
- ✓ Fermer à fond, mélanger, placer dans le bloc chauffant et enclencher le chauffage ; 30 min à 120°C ou 60 min à 100C.
- ✓ Sortir la cuve du bloc chauffant, laisser refroidir à température ambiante.
- ✓ Ajouter 1 NANOFIX R3.
- ✓ Ajouter 0,2 ml de R4 puis mélanger.
- ✓ Nettoyer la cuve de l'extérieur et mesurer après 10 min.
- ✓ Insérer la cuve ronde dans l'appareil puis introduire le numéro de test du dosage du phosphate total.
- ✓ Faire la lecture

e) 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.

f) 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 fer.
- ✓ 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.

g) 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 4 R3 pour détoxifier le contenu de la cuve.

On illustre ci-dessous, quelques figures prises lors du dosage des métaux au laboratoire :



Figure II.11: Dosage de zinc.

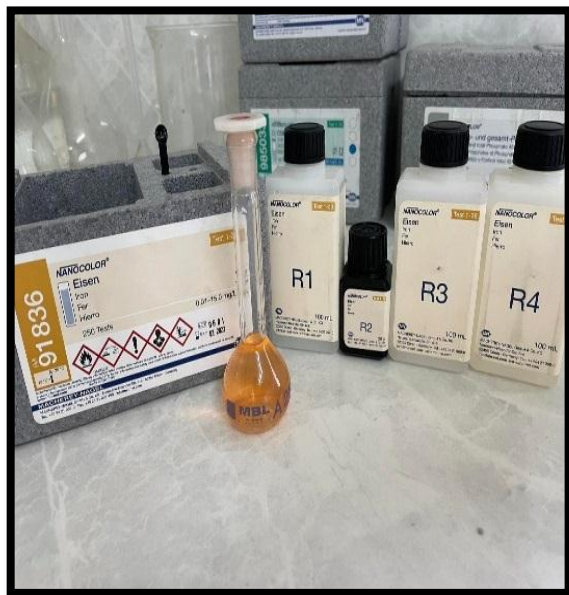


Figure II.12: Dosage de fer.



Figure II.13: Dosage des phosphates.

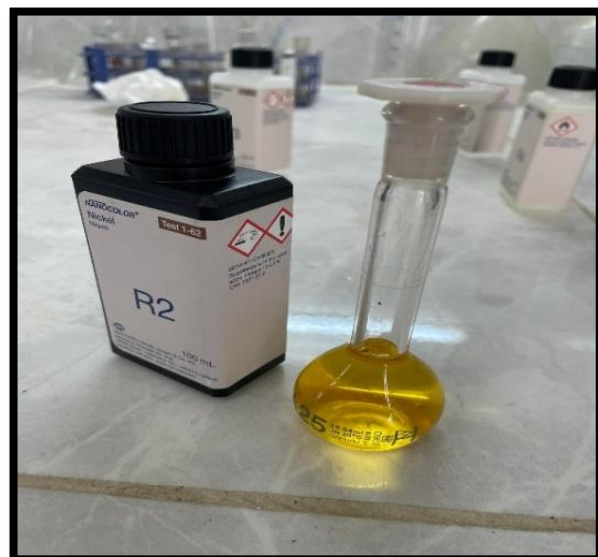


Figure II.14: Dosage de nickel.

On peut aussi effectuer le dosage de ces métaux suivant la méthode des tests rapides (méthode colorimétrique).

➤ Réactifs utilisés

- Zn-1 (cyanure de potassium 0,1-1%).
- Zn-2.
- Zn-3 (hydrate de chloral 10-20%).
- Cr-1 (acide o-phosphorique 50-85%).
- Cr-2.
- Ni-1 (ammonium peroxodisulfate 20-100%).
- Ni-2 (solution de sodium 5-20%).

h) Dosage du nickel

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

- ✓ A l'aide d'une seringue en plastique, verser 5ml d'eau distillée dans le récipient A sans lui ajouter du réactif (le laisser comme témoin) et le placer à la position A du comparateur.
- ✓ Prélever 5ml de l'échantillon à analyser et le verser dans le récipient B en utilisant une seringue en plastique.
- ✓ Ajouter 1cuillier de mesure Ni-1(ammonium peroxosulfate 20-100%).
- ✓ Fermer le récipient et on dissout en agitant le contenu.
- ✓ Ajouter 5 gouttes de mesure Ni-2(solution de sodium hydroxyde 5-10%), ferme et mélanger.
- ✓ Ouvrir le récipient après 1 min et le placer dans la position B du comparateur.
- ✓ Faire glisser le comparateur jusqu'à ce que les couleurs soient identiques dans le trou d'inspection du haut.
- ✓ Lire la valeur sur la languette du comparateur.



FigureII.15: Principe de la méthode colorimétrique du nickel.

i) Dosage du zinc

La détermination des ions de Zinc a été faite par la méthode spectrale en suivant ces étapes :

- ✓ A l'aide d'une seringue en plastique, verser 5ml d'eau distillée dans le récipient A sans lui ajouter du réactif (le laisser comme témoin) et le placer dans la position A du comparateur.
- ✓ Prélever 1ml de l'échantillon à analyser, le verser dans le récipient B en utilisant une seringue en plastique.
- ✓ Ajouter 02 gouttes de Zn-1(potassium cyanide 0,1-1%), fermer le récipient et mélanger.
- ✓ Ajouter 02 gouttes de Zn-2, fermer le récipient et mélanger.
- ✓ Ajouter 5 gouttes de Z-3 (chloral hydrate 10-20%), fermer le récipient et mélanger.
- ✓ Ouvrir le récipient après 1 min, le placer à la position B du comparateur.
- ✓ Faire glisser le comparateur jusqu'à ce que les couleurs soient identiques dans le trou d'inspection du haut.
- ✓ Lire la valeur sur languettes du comparateur.



Figure II.16: Principe de la méthode colorimétrique de zinc.

II.4. Présentation de la station de neutralisation

La station de neutralisation est située au sud-est de l'ENIEM d'une superficie d'environ 3500 m² et acheminées par des conduites en PVC qui viennent des unités de traitement de surface (Unité cuisson, Unité froid).

La station de neutralisation est basée sur le traitement des rejets (les effluents) pour minimiser les éléments toxiques en utilisant des processus et des différents produits chimiques pour ramener les quantités et les concentrations aux normes fixes. Afin de préserver la santé humaine et l'environnement (Oued Sebaou).

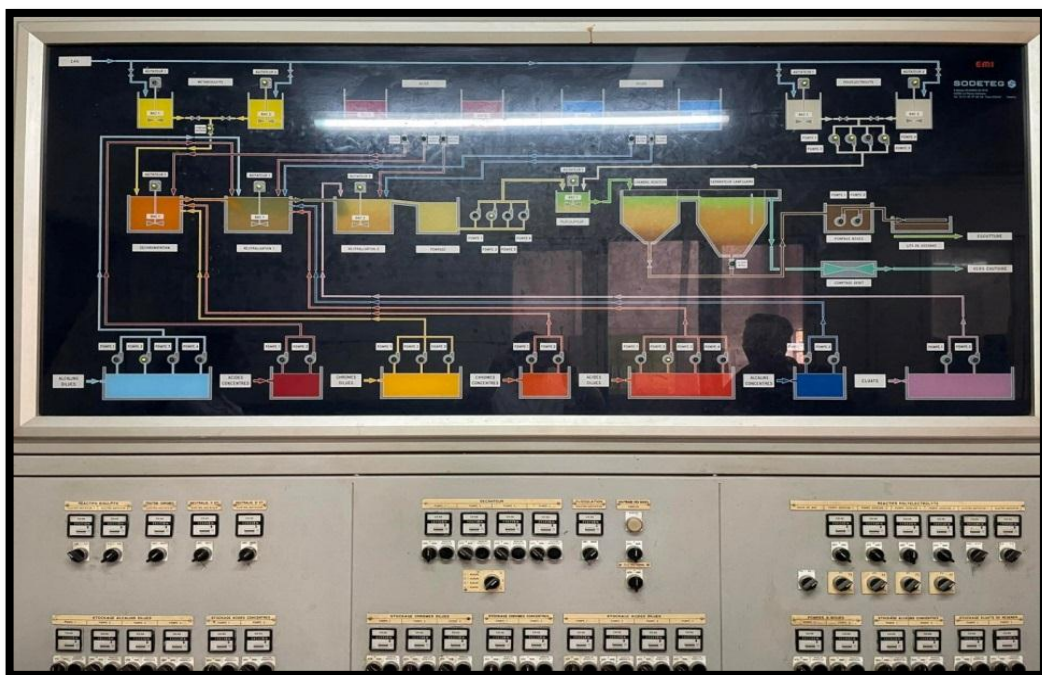


Figure II.17 : Schéma de la station de neutralisation de l'ENIEM.

Le schéma cité au-dessus contient trois phases importantes dont la 1^{ère} phase est la réception des rejets ou (déchets effluents).

La deuxième phase c'est la phase principale est devisée à son tour en cinq étapes :

1. Déchromatation
2. Neutralisation 1 et 2
3. Décantation
4. Flocculation et coagulation
5. Extraction des boues et rejet des effluents liquides

La troisième phase, les produits chimiques utilisés pendant tout le traitement :

1. Métabisulfite de sodium (NaHSO_3)
2. La soude a 50%
3. Acide sulfurique 96-98%
4. Poly électrolyte ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) x

II.4.1. Origine des rejets dans la station de neutralisation

Principalement, les rejets de la station de neutralisation de différents traitements et revêtements de surface proviennent de l'unité froid et cuisson. Après la saturation des bains, ils seront vidés par des conduites qui mènent à la station de neutralisation. La saturation des bains dépend de la cadence de production, une cadence augmente implique une saturation rapide.

La station a pour but d'épurer les eaux usées et la prévention de la santé publique et les milieux récepteurs de toute sorte de pollution. Il est évident qu'une partie des produits chimiques utilisés dans les bains peuvent se trouver dans le milieu naturel, si le traitement n'est pas effectué correctement. C'est pourquoi le CAM a installé en 1989 une nouvelle station en vue de l'extension de l'ancienne station de neutralisation, ainsi elle est destinée à traiter les effluents industriels provenant des ateliers de traitement et de revêtement de surface.

II.4.2. Fonctionnement de l'installation

A l'entrée de la station se trouve sept bassins de récupération des différents rejets de différentes natures, les bassins sont séparés avec de béton armée pour éviter toute réactions qui se produira et aussi la précipitation des produits.

Les bassins	Volume	Les pompes	
		Débit unit	Fonctionnement
Acide concentré	35 m ³	2 m ³ /h	2(1 en service 1 en secours)
Acide dilué	49.5 m ³	10 m ³ /h	4(3 en service 1 en secours)
Chrome concentré	12 m ³	0.57 m ³ /h	2(1 en service 1 en secours)
Chrome dilué	21.5 m ³	5 m ³ /h	3(2 en service 1 en secours)
Alcalin concentré	43 m ³	3 m ³ /h	2(1 en service 1 en secours)
Alcalin dilué	41 m ³	9 m ³ /h	4(3 en service 1 en secours)
Éluas	50 m ³	4 m ³ /h	2(1 en service 1 en secours)

Tableau II.2 : Les bassins de récupération.

Les pompes sont du type anticorrosif et auto - amorçant excepté le bac de chrome concentré qui est muni de deux pompes doseuses.

II.4.3. Phrases de traitement dans la station de neutralisation

II.4.3.1. Déchromatation

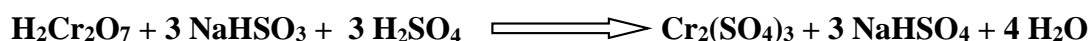
Le Cr(VI) ne peut pas être transformé en hydroxyde métallique, c'est pourquoi il est réduit en Cr(III) par une réaction de déchromatation. Le chrome trivalent est par ailleurs éliminé sous forme hydroxyde lors d'une précipitation suivi d'une décantation.

La déchromatation consiste à réduire le chrome hexavalent Cr(VI) en chrome Cr(III) jusqu'à une valeur admissible par la norme environnementale. Cette valeur ne doit pas dépasser 0.5mg/l de chrome total.

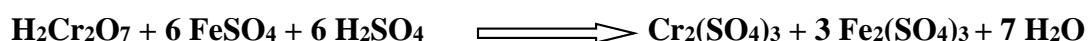
Deux solutions existent selon le réactif utilisé : l'anhydride sulfureux et ses dérivés (sulfite de sodium Na_2SO_3 et le bisulfite de sodium NaHSO_3), le sulfate ferreux heptahydrate ou le fer métallique.

Les réactions correspondantes sont alors :

Avec le bisulfite de sodium :



Avec le sulfate ferreux heptahydrate :



La première réaction est quasiment instantanée à $\text{pH} < 2,5$ mais la cinétique de réaction diminue lors de l'augmentation du pH avec une valeur seuil à $\text{pH}=3,5$. Le bisulfite de sodium est le plus souvent préféré au sulfate ferreux en milieu industriel, malgré son coût plus élevé car, comme le montre le Tableau II.3, il permet une production de boues 3 à 4 fois moins importante, selon le réactif utilisé lors de la précipitation (la chaux offrant le meilleur résultat). Les quantités stœchiométriques sont de plus, inférieures pour le bisulfite de sodium, en regard du sulfate ferreux.

Réactifs de réduction	Neutralisants	Boues produites (Kg)
FeSO₄, 7H₂O	Chaux	12,4
	Soude	4,2
NaHSO₃	Chaux	4
	Soude	1,1

Tableau II.3 : Bilans des boues produites à l'issue de la réduction de 1 kg de chromates.

La déchromatation du chrome hexavalent se produit par le métabisulfite de sodium (NaHSO_3) en milieu acide sulfurique à $\text{pH}=2$ suivant une réaction d'oxydoréduction.

II.4.3.2. Neutralisation première étape

L'eau acide et alcaline est puisée dans les réservoirs de stockage. Dans l'étape de neutralisation pour la correction préalable ou grossière du pH fourni. Grâce à un système d'injection automatique d'acide sulfurique (H_2SO_4 96%) ou la soude caustique (NaOH à 50%), selon le pH de l'eau, l'acide réagit sur la base et inversement pour ramener le pH à une valeur comprise entre 6,5 et 8,5.

II.4.3.3. Neutralisation deuxième étape

Au deuxième stade, les effluents subissent une deuxième neutralisation pour s'assurer que l'acide et la base sont bien neutralisés.

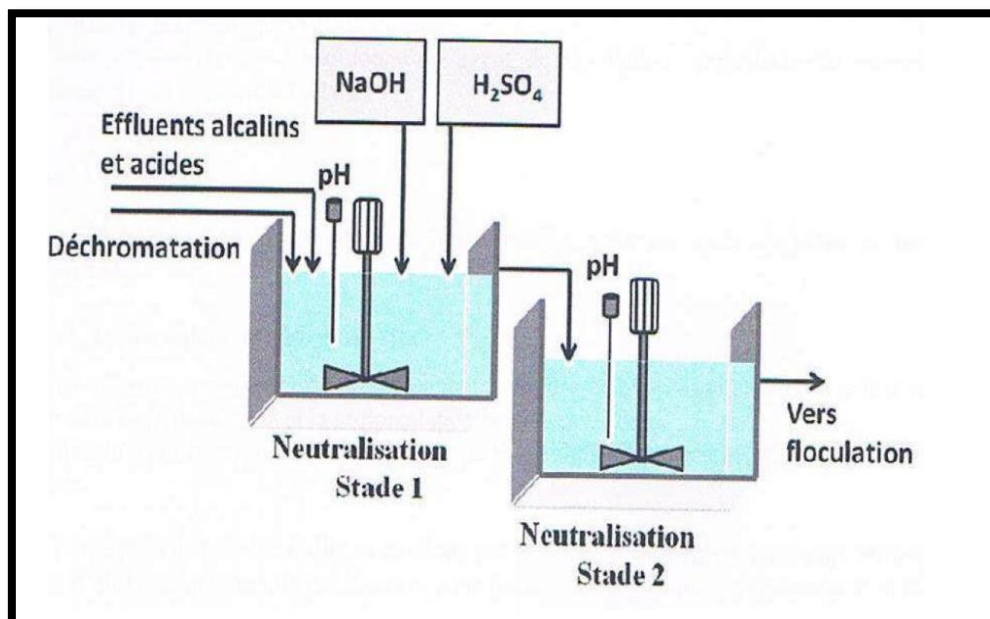
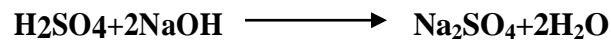


Figure II.18: Schéma de principe de la neutralisation.

II.4.3.4. Flocculation

Une simple décantation ne serait pas suffisante pour une séparation efficace des phases solide et liquide, car la vitesse de sédimentation des colloïdes (2 à 200 ans pour un mètre) est faible. Une coagulation/flocculation est alors nécessaire. La coagulation consiste à introduire un réactif chimique dans la suspension colloïdale. Cette dernière est alors déstabilisée par ce coagulant, à cause de la réduction des forces de répulsion, gardant habituellement les particules séparées les unes des autres. Les coagulants sont des sels métalliques de type M^{3+} ; les sels de fer et d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$ et $AlCl_3$, $FeCl_3$) sont très utilisés. Le pH doit alors être adapté au sel employé. Des coagulants organiques de synthèse permettent d'avoir des volumes de boues inférieurs à ceux obtenus par les coagulants minéraux. Mais l'innocuité des produits minéraux et leur coût justifient leur large utilisation.

La flocculation permet ensuite d'augmenter la taille des particules par l'établissement d'une liaison chimique interparticulaire correspondant à la formation d'un floc. Une fois les particules suffisamment lourdes, elles pourront décanter. La flocculation peut être améliorée par l'ajout d'un réactif chimique. Ces flocculants sont des polymères avec un haut poids moléculaire. Ils possèdent des groupes réactionnels avec une charge inverse de celle de la suspension à traiter. Les flocculants sont synthétiques ou naturels. Les premiers sont très nombreux et peuvent être des polymères anioniques, neutres ou cationiques. Le mécanisme de flocculation va être fonction du flocculant. L'association entre un coagulant minéral et un flocculant est efficace [53]. Néanmoins, l'entreprise SFTS n'utilise pas de coagulant, mais uniquement un flocculant anionique (AN 913 SH) suite à l'étape de précipitation.

Les eaux neutralisées sont refoulées à l'aide de quatre pompes vers le bac de flocculation qui est en acier inoxydable muni d'un agitateur et avec l'injection de poly électrolyte

Le dosage de poly électrolyte est en parallèle avec les eaux refoulées. Ce dernier, les effluents sont transférés vers la chambre de réaction par débordement.

II.4.3.5. Décantation

Une fois les hydroxydes métalliques flocculés, les solides doivent être séparés de la phase liquide. Différents dispositifs peuvent être utilisés selon la rapidité de la séparation souhaitée. Elle peut se faire par voie gravitaire (décantation) ou à l'inverse par flottation. Le choix se fait en fonction des caractéristiques des effluents industriels à épurer et de la nature du procédé industriel en amont (précipitation, coagulation ou floculation) [54].

L'optimisation du procédé d'épuration et l'encombrement sont des critères essentiels pour faire le choix. Une filtration sur sable supplémentaire est nécessaire pour une réutilisation de l'eau traitée [54]. Le décanteur le plus utilisé et notamment celui existant au sein de l'entreprise SFTS est de type cylindro-conique à flux vertical. Ce dispositif est alimenté par le centre du cylindre. L'eau traitée est évacuée de façon gravitaire sur toute la périphérie, vers une goulotte. L'ensemble des particules dont la vitesse de sédimentation est supérieure à la vitesse ascendante du liquide, est retenu [55].

Les boues sont rassemblées au point conique du dispositif et évacuées de façon régulière sans modifier le régime hydraulique du décanteur cylindroconique. Les deux principaux avantages de ce type de décanteur sont : une conception simple et une maintenance réduite. Néanmoins, un tel ouvrage est mal adapté pour de forts débits et il y a un risque pour les boues de former une sorte de voûte [55].

La séparation lamellaire consiste à séparer les particules en suspension, puis les boues sont collées sur les lames ou sur les parois des décanteurs. On peut trouver dans les eaux les impuretés suivantes :

- Matières en suspension (MES) : souvent organiques ou minérales, sont inerte ou ionisés. Leur décantation au repos est souvent facile.
- Matières colloïdales : ce sont des matières chargées. Elles constituent une solution trouble indivisible.
- Matières en solution : sont des éléments en solution sous forme moléculaire ou ionisée. Ils peuvent être organiques ou minéraux

A l'aide de deux pompes installées dans la fosse, les boues sont refoulées vers les lits de séchages, situés à l'extérieur de la station.

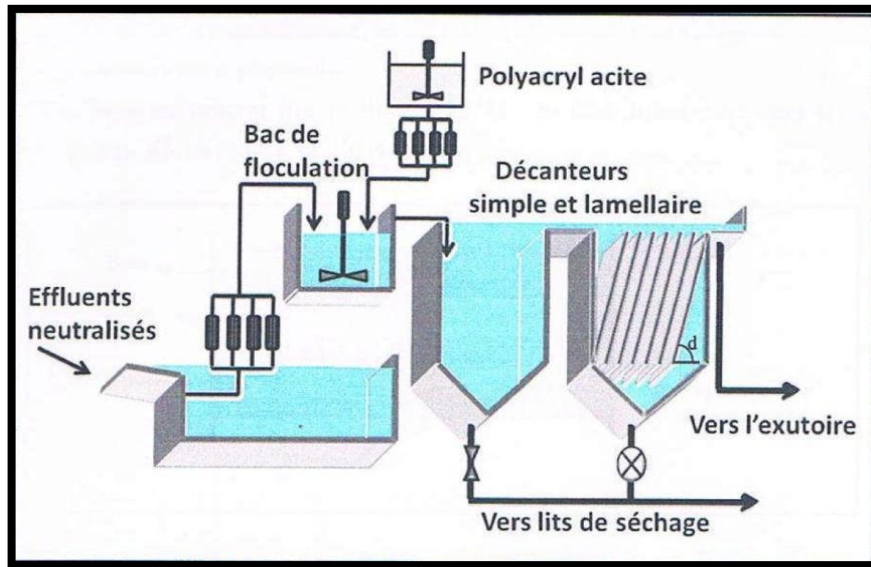


Figure II.19: Schéma de principe de flocculation et de décantation.

II.4.3.6. Extraction des boues

La déshydratation des boues s'effectue à l'aire libre dans six lits de séchage. Après égouttage à travers les différentes couches de sable (les couches filtrantes), l'eau récupérée à l'aide des pompes est transférée vers les bassins de neutralisation pour subir un traitement à nouveau.

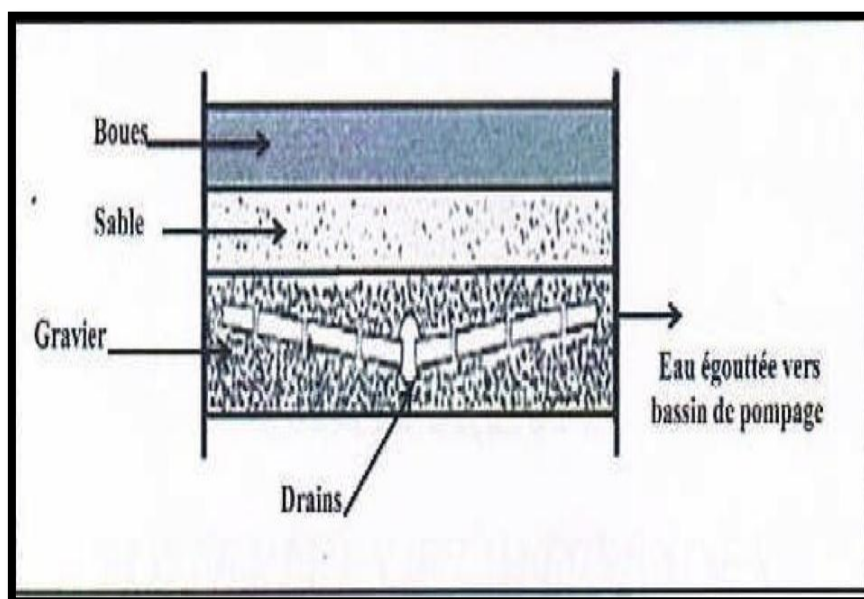


Figure II.20: Coupe représentative de la composition d'un lit de séchage.

II.4.3.7. Stockages des boues

Les eaux traitées sont rejetées tandis que les boues sont épandues sur les lits de séchage, une fois séchées, celles-ci sont récupérées et stockées dans des sachets en polyéthylène dans des lits de séchages.



Figure II.21: Stockage des boues au niveau de la station.

II.5. Méthode d'analyse et caractérisation

II.5.1. Spectrophotométrie (UV-Visible)

Pour la détermination des paramètres suivants (la DCO, Phosphate et les ions métalliques) par méthode spectrale, on a fait appel à un spectrophotomètre UV-visible. La spectrophotométrie est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée, plus performante et plus rapide. Relativement simple, ne nécessite pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation, elle est très efficace en analyse quantitative et qualitative.

La spectrophotométrie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques. Ces interactions sont multiples mais les plus importantes font appel à l'absorption. Les molécules peuvent absorber une partie d'énergie d'une radiation électromagnétique provoquant ainsi des transitions électroniques d'un niveau d'énergie fondamentale à un niveau de plus forte énergie.

Lorsqu'un faisceau lumineux monochromatique traverse une épaisseur, d'une solution diluée d'un corps absorbant, soit (I_0) l'intensité du faisceau incident, (I) l'intensité du faisceau transmis, et (C) la concentration des molécules de la substance absorbante.

Alors la loi de BEER Lambert s'exprime de la manière suivante:

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

A : absorbance

I_0 : faisceau de la lumière monochromatique incident ; I : faisceau de la lumière sortant ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire, ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) ; l : épaisseur de la cuve (cm) ;

C : concentration de la substance absorbante.

II.5.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Elle repose sur la transmission énergétique qui peut se produire dans le cortège électronique de l'atome. En général, l'échantillon est introduit après une mise en solution sous forme d'aérosol dans une flamme.

Les ions métalliques ainsi présents en solution sont transformés en atomes à l'état gazeux libres, ce qui permet d'utiliser les sources d'absorption.

Le principe de cette technique est basé sur l'absorption d'un rayonnement monochromatique, émis par une source lumineuse (cathode), par un ensemble d'atomes et se fait au niveau individuel. Chaque atome n'absorbe qu'un seul photon.

Ce rayonnement traverse la flamme au niveau du brûleur. Une mesure à une longueur d'onde donnée, de l'intensité du faisceau incident et du faisceau transmis permet de déduire la concentration en élément présent dans la chambre, selon la relation de Beer-Lamber.

$$A = \log I_0/I = a.b.c$$

A: absorbance

a: coefficient d'absorption

I_0 : rayon incident

b: longueur du milieu traversé

I : rayon transmis

c: concentration

Les solutions étalons sont préparées dans les mêmes conditions que les expériences. Ainsi pour le dosage de chaque élément, la loi de Beer-Lamber est respectée dans le domaine de concentrations suivantes :

Eléments	Domaine de Linéarité [$\mu\text{g/ml}$]	Type de flamme	Longueur D'onde [nm]
Fer	0,1-11,0	Air-C ₂ H ₂	284,3
Chrome	0,50-04,0	-	357,9
Nickel	0,05-11,0	-	232,0
Cuivre	0,04-07,0	-	324,7
Zinc	0,01-02,0	-	213,9
Argent		-	328,1
Plomb	0,1-05,0	-	217,0
Cadmium	0,01-01,2	-	228,8
Calcium	0,02—10,0	-	422,7
Potassium	0,03-01,0	-	766,5
Sodium	0,01-0,1	-	589,5

Tableau II.1: Conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique [52].



CHAPITRE III

**RESULTATS ET
DISCUSSIONS**

III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

La caractérisation d'une boue constitue une étape indispensable dans l'appréciation des possibilités de mise en décharge et des risques majeurs qu'elle peut comporter. Les teneurs en éléments toxiques doivent être telles qu'elles ne présentent pas de danger pour les êtres humains, pour les animaux et leur environnement.

A l'heure actuelle, il n'existe aucune indication concernant l'élimination des boues du complexe d'appareils ménagers ENIEM (transport, décharge contrôlée). La boue est séparée et évacuée vers une aire de stockage sur le site même de l'usine et le filtrat est acheminé vers la station d'épuration avant d'être rejeté dans la rivière.

De ce fait, nous avons effectué une analyse complète de la composition physico-chimique des effluents solides et liquides de cette unité industrielle.

III.2. Caractérisation des boues

III.2.1. Caractéristiques préliminaires des boues

Les boues se présentent sous la forme solide de couleur verdâtre et inodore avec un taux élevé en matière sèche,

Dans le tableau III.1, nous avons rassemblé les valeurs des différents paramètres analysés.

Paramètre	Humidité (%)	MM (%)	MS (%)	MV (%)	pH
Valeur Maximale	4.50	70,96	90,40	28,04	9,01
Valeur minimale	3.15	63,81	89,20	20,19	8,2
Valeur Moyenne	3.8	70,54	89,53	21,66	8,38

Tableau III.1 : Examens préliminaires.

La teneur en matières volatiles des boues est très élevée, elle est comprise entre 20,19 et 28,04% de matière sèche. Cette teneur élevée peut s'expliquer par l'usage des produits organiques lors du traitement de surface et probablement par la volatilisation des sels aux températures élevées (550°C).

La valeur du taux d'humidité est comprise entre 3,15 et 4,5 %, ce qui correspond aux molécules d'eau interstitielles occluses dans les boues séchées. La teneur élevée des matières volatiles déterminées est de 21,66 %).

L'analyse préliminaire montre que les boues présentent un caractère basique (pH = 8,38), ce qui reflète l'efficacité du traitement des effluents. Les rejets contenant le chrome trivalent et ceux contenant des métaux sous forme d'ions sont réunis avec les eaux acido-basiques pour qu'après, les métaux soient précipités sous forme d'hydroxyde soit par la chaux (CaO), l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou bien le carbonate de sodium (Na₂CO₃). Il s'agit donc d'amener l'effluent à un pH défini afin que l'ensemble des métaux présents précipitent à cette valeur du pH en formant des hydroxydes métalliques selon l'équilibre suivant :



Le tableau III.2 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
Cu²⁺	5,8	7,5	-
Zn²⁺	7,6	9,5	> 11
	7,4	8,5	
Fe²⁺	-	Environ 9	-
Ni²⁺	7,8	9,5	-

Pb²⁺	7,0	9,5	-
Cd²⁺	9,1	9,5-9,6	-

N = soude caustique

K = chaux

S = carbonate de soude

Tableau III.2 : Zones de pH de précipitation des principaux métaux [56].**III.2.2. Teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux dans les boues**

Les teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux à savoir le calcium, le potassium et le sodium sont très importantes dans les boues, ceci est due aux réactifs chimiques ajoutés lors du processus de coagulation, floculation et de neutralisation par la soude et la chaux [NaOH, Ca(OH)₂].

Paramètre	Ca (mg/g)	K (mg/g)	Na (mg/g)
Valeur Maximale	180,17	28,63	122,09
Valeur Minimale	156,28	21,10	95,60
Valeur Moyenne	176,20	26,42	110,30

Tableau III.3 : Teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux.**III.2.3. Teneurs en anions dans les boues**

Nous avons réalisé des dosages du chlore, des phosphates et des carbonates dans les boues. Le tableau III.4 récapitule les résultats obtenus.

Paramètre	Cl ⁻ (%)	PO ₄ ³⁻ (%)	CO ₃ ²⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)
Valeur minimale	12,65	22,71	20,06	52,25
Valeur maximale	14,27	25,63	23,50	59,46
Valeur moyenne	13,07	24,83	22,32	57,26

Tableau III.4 : Concentrations des anions dans les boues.

On remarque la présence des chlorures en quantités excessives, la concentration moyenne trouvée est de 13,07 de matière sèche, ce qui est due en majeure partie au traitement d'oxydation par l'hypochlorite de sodium et également à l'introduction des sels métalliques sous forme de chlorures tels que : le bisulfate de sodium, le chlorure de fer et l'acide chlorhydrique. La toxicité du chlore vis-à-vis du milieu naturel est liée à la formation de chloramines qui sont très toxiques même à de faibles doses.

Les boues sont très riches en phosphates, qui sont générés par l'utilisation du tampon basique HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻ et par les détergents à base de phosphates utilisés pour améliorer l'adhérence du revêtement métallique.

D'autre part, les valeurs élevées des carbonates expliqueraient aussi la valeur élevée des matières volatiles (MV) et qui donne lieu à la formation des oxydes métalliques (MO) dans la boue selon la réaction :



Ces anions peuvent être rejetés dans l'environnement et contribuer à la pollution des eaux superficielles et souterraines, ce relargage peut être le fait de l'évolution biologique des boues, de la dégradation de la matière organique à laquelle les métaux se trouvent fixés et dans une moindre mesure de l'entraînement de la phase liquide de la boue qui en constitue la fraction la plus mobile.

III.2.4. Teneurs en métaux lourds dans les boues

Le tableau III.5 récapitule les données relatives à l'analyse des métaux lourds. Il laisse apparaître une présence notable de chrome, de fer, de zinc et de nickel dans ces déchets (en moyenne, Ni:10,96, Zn: 52,2 Cr: 4,97, Fe: 24,84 mg/g de matière sèche), ce qui reflètent leur provenance d'atelier de la galvanoplastie. Ces quantités élevées proviennent d'une part, des dépôts électrolytiques appliqués sur les surfaces métalliques (nickelage, zingage) lors du traitement de surface et d'autre part, des différents types de rinçage qui libèrent des quantités importantes de zinc et de fer (les plaques métalliques étant en acier inoxydable).

Métaux lourds	Zinc (mg/g)	Fer (mg/g)	Cuivre (µg/g)	Chrome (mg/g)	Cadmium (µg/g)	Plomb (mg/g)	Nickel (mg/g)
Valeur minimale	48,60	21,93	136,50	3,92	19,00	trace	9,95
Valeur maximale	54,25	25,62	147,50	4,97	32,25	trace	11,89
Valeur moyenne	52,20	24,84	143,40	4,75	27,05	trace	10,96

Tableau III.5 : Résultats d'analyse des métaux lourds dans les boues.

L'attaque des pièces métalliques par des acides (décapage acide) libère des quantités importantes de fer qu'on retrouve dans les boues à une concentration moyenne de 24,84 mg/g de matière sèche.

Le dosage du plomb et de l'argent n'a pas révélé leur présence dans les boues, ce qui laisse supposer que leurs concentrations sont soit inférieures à la limite de détection par la technique d'absorption atomique soit ils ne sont pas présents dans les boues.

La concentration moyenne du chrome dans les boues est de 4970 mg/kg de matière sèche, cette valeur reste cependant très élevée comparée à la valeur limite fixée par la norme Afnor (2000 mg/kg).

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 + PO_4^{3-} + Cr). Le chromage s'effectue avec une forte concentration de chrome (chromage-passivation).

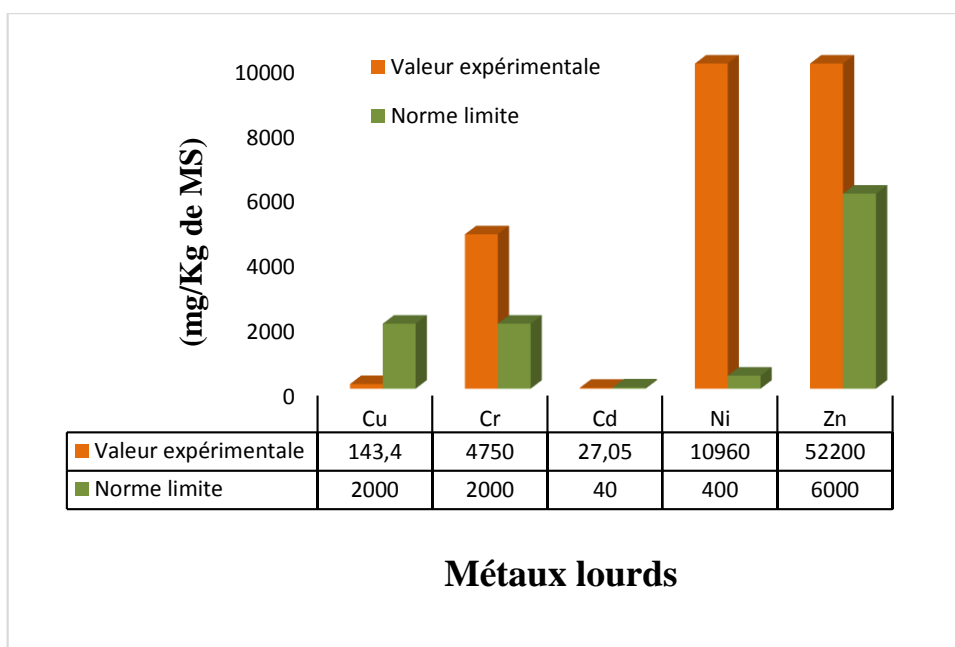


Figure III.1 : Graphe comparatif des teneurs admissibles en métaux dans les boues .

Les teneurs en nickel, en zinc et en chrome sont très élevées et dépassent le double des teneurs de référence fixées par la norme Afnor U 44-041 [57] représentées par des teneurs limites sur la figure III.1.

Ces métaux toxiques posent d'énormes problèmes car ils ne sont pas biodégradables et sont très toxiques même à de très faibles concentrations. Il est donc impératif de réduire au minimum ces rejets afin de préserver et de restaurer l'environnement.

Les teneurs du cadmium et du cuivre dans les boues restent dans les normes permises, ce qui ne présente aucun danger de pollution.

La présence de métaux lourds à des concentrations élevées dans les boues compromet leur valorisation agricole qui peut constituer sur le plan économique une solution hautement souhaitable.

III.3. Analyses physico-chimiques des effluents liquides

Les effluents liquides qui sont traités dans la station d'épuration proviennent des ateliers de traitement de surface des deux unités de production (unité cuisson et unité froid).

III.3.1. Conformité des normes

La conformité des rejets liquides de la station à la norme environnementale, se fait en comparant les valeurs des rejets liquides de la station avec les valeurs limites de l'OMS.

Dans le tableau III.6, nous avons représenté les valeurs limites des eaux de rejets selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) pour l'évaluation de conformité des concentrations.

Paramètres	Unités	Valeurs limites
pH	/	6,5-8,5
Température	°C	30
Chrome Total	mg/l	0,5
Nickel	mg/l	0,5
Zinc	mg/l	3
Fer	mg/l	3
Phosphate	mg /l	10
DCO	mg/l	120

Tableau III. 6: Les valeurs limites des eaux de rejets industriels selon l'OMS.

III.3.2. Résultats des analyses des rejets liquides à l'entrée de la station

Dans le tableau III.7, nous avons résumé les différents résultats d'analyse physico-chimiques effectuées à l'ENIEM des effluents industriels liquides à l'entrée de la station de neutralisation avant leurs traitements.

Les résultats obtenus montrent ces ateliers de traitement de surface génèrent en aval des quantités importantes de rejets chargées principalement en métaux lourds chrome, nickel, zinc. Ces derniers initialement présents dans les rejets liquides peuvent être, soit directement rejetés dans l'environnement ou après lessivage des boues par les eaux de pluies, drainés dans l'oued et contaminer ainsi les nappes aquifères.

Semaines Paramètres	S1	S2	S3	S4
pH	7,90	5,96	9,97	10,18
Température (°C)	16,4	14,5	23	20
DCO (mg/l)	164,2	180,3	201,1	189,7
Cr _T (mg/l)	9,3	10,2	9,1	> 10
P (mg/l)	46,2	>50	49,2	51,4
Ni (mg/l)	4,2	5,9	4,7	5,5
Zn (mg/l)	6,8	8,5	9,2	> 9
Fe (mg/l)	8,05	10,8	9,43	9,6

Tableau III.7: Résultats des analyses des effluents industriels à l'entrée de la station pendant quatre semaines (Avant traitement).

III.3.3. Résultats des analyses des rejets liquides après traitement

En comparant les résultats obtenus avant et après traitement des rejets liquides au niveau de la station d'épuration, nous constatons que la valeur du pH à la sortie de la station est de 7 (tableau III.8), elle est donc conforme à la norme des rejets des

effluents industriels. Cela montre une bonne neutralisation du rejet à l'entrée de la station d'épuration. Ce paramètre est donc bien maîtrisé par l'entreprise ENIEM.

Les valeurs consignées dans le tableau III.8 montrent que la concentration des phosphates à la sortie de la station (6,5 mg/l) est inférieure à celles de l'entrée dans la station. Ces valeurs sont conformes à la norme de l'OMS.

Paramètres	Valeurs limites	Résultats	C/NC
pH	6,5 – 8,5	7,30	C
Température (°C)	30	25	C
DCO (mg/l)	120	225	NC
P (mg/l)	10	6,5	C

Tableau III.8: Résultats des analyses des effluents liquides à la sortie de la station de neutralisation (Après traitement).

La valeur enregistrée de la DCO est de 225 mg/l, elle est très élevée par rapport à la norme 120 mg/l, cette valeur est due à la charge importante des bains traités par les huiles et les graisses. Ce paramètre n'est pas encore maîtrisé par l'entreprise l'ENIEM,

On a également enregistré une diminution de la concentration en chrome total à la sortie de la station 0,45 mg/l (tableau III.9), valeur inférieure à la norme en vigueur comparativement aux concentrations à l'entrée qui sont supérieures à 9 mg/l. Cela signifie que le procédé de déchromatation est efficace et est bien maîtrisé.

Paramètres	Valeurs limites	Résultats	C/NC
Cr _T (mg/l)	0,5	0,45	C
Ni (mg/l)	0,5	0,62	NC
Zn (mg/l)	3	4,34	NC
Fe (mg/l)	3	3.89	NC

Tableau III.9: Résultats des analyses des métaux lourds à la sortie de la station de neutralisation (Après traitement).

Par contre, pour les métaux fer, zinc et nickel, leurs concentrations après traitement sont légèrement plus élevées que les valeurs des normes de l’OMS. Cela indique qu’ils restent toujours une quantité de ces métaux dans les effluents liquides et qui ne sont pas totalement précipités.

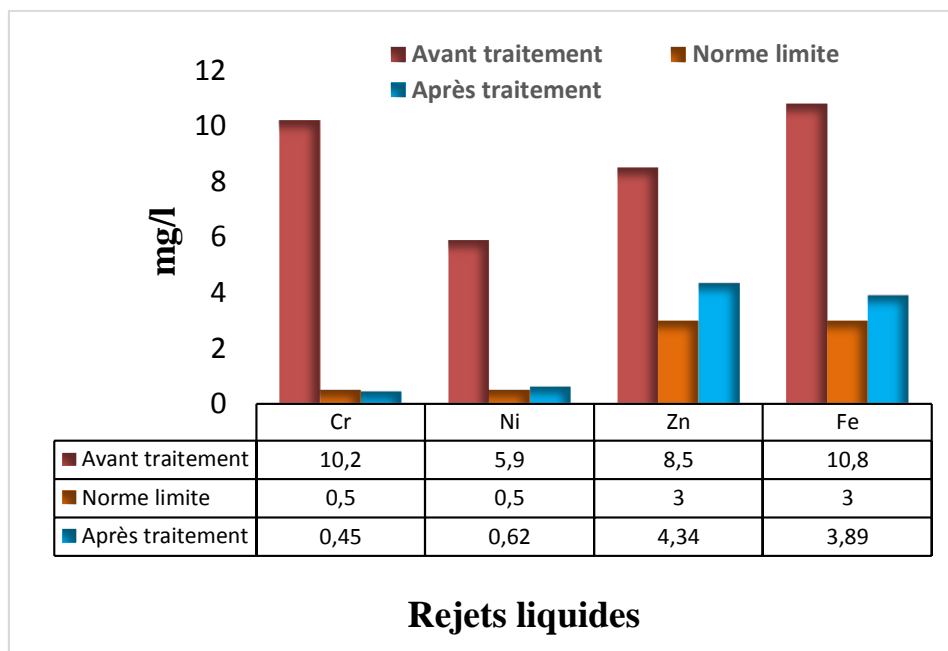


Figure III.2 : Graphe comparatif des teneurs admissibles en métaux dans les rejets liquides.

Ce résultat montre que le procédé par précipitation ne permet pas d’éliminer efficacement les métaux. Il est donc nécessaire de développer un autre procédé plus efficace afin de réduire ces métaux à la norme requise par l’OMS. Ces derniers posent d’énormes problèmes car ils ne sont pas biodégradables et sont très toxiques même à de très faibles concentrations. Il est donc impératif de réduire au minimum ces rejets afin de préserver et de restaurer l’environnement.



CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail que nous avons réalisé dans le cadre de ce mémoire a pour objectif la caractérisation physico-chimique de déchets liquides et solides de l'unité de traitement de surface (Entreprise Nationale des Industries de l'Électroménagers, ENIEM) et de suivre l'efficacité des traitements des effluents industriels de cette entreprise et de contrôler leurs conformités aux normes de la réglementation environnementale imposées par l'OMS.

Dans le but d'atténuer la toxicité des effluents évacués par les ateliers de production, l'ENIEM a mis en œuvre une station de neutralisation des eaux usées.

Les analyses par différentes techniques (UV, SAA, volumétrique) ont montré que les boues contiennent des quantités élevées de phosphates, de carbonates, de sulfates, de métaux lourds (Cr, Zn et Ni) et d'agents de précipitation (calcium et fer). Les traitements par minéralisation des boues, en vue de leur décontamination, sont très complexes. La composition des boues est loin d'être homogène, les rejets sont très hétéroclites.

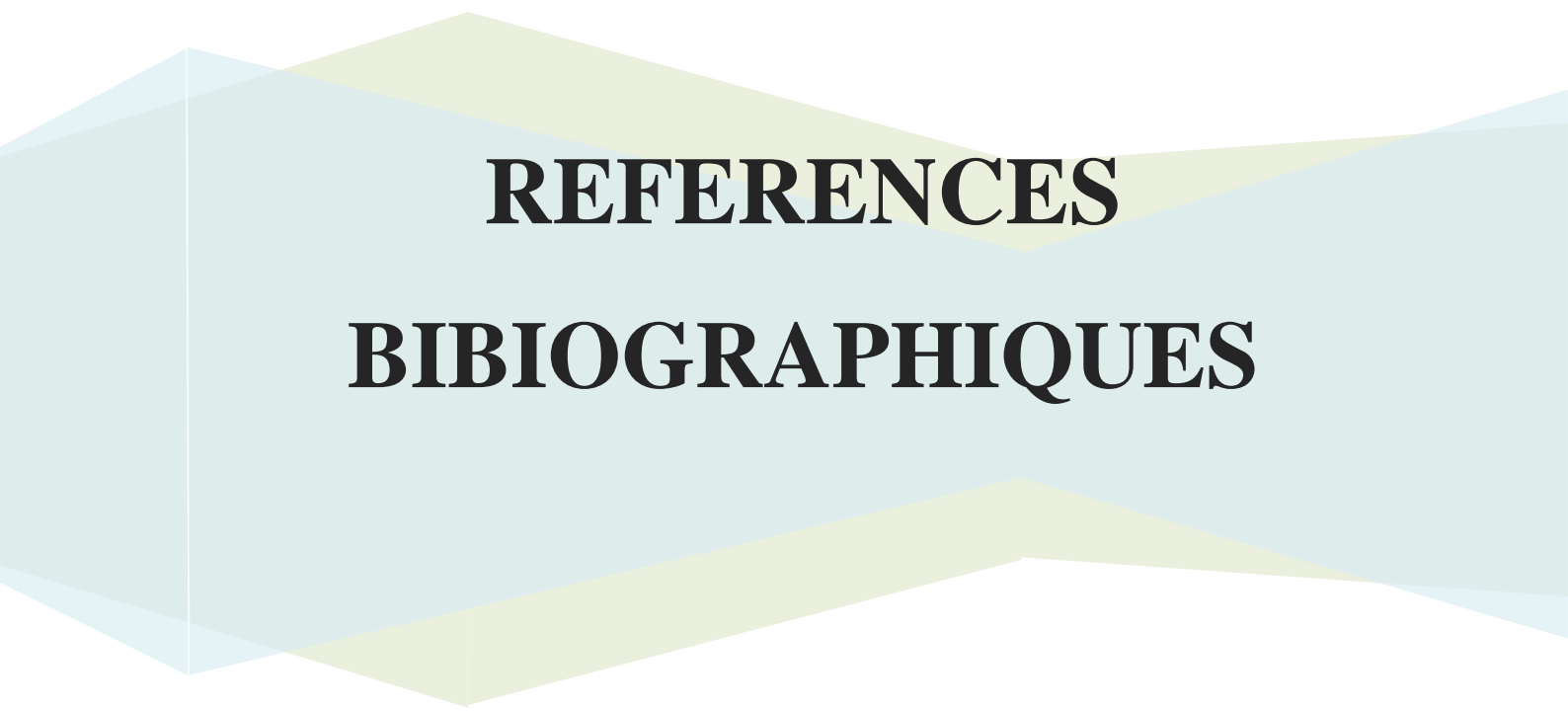
La présence du chrome hexavalent sous ses différentes combinaisons dans les eaux résiduaires, est l'indice d'une pollution très importante. Ces métaux toxiques posent d'énormes problèmes car ils ne sont pas biodégradables et sont très toxiques même à de très faibles concentrations. Il est donc impératif de réduire au minimum ces rejets afin de préserver et de restaurer l'environnement.

La grande toxicité de ces boues exige, d'une part, leur stockage dans des zones contrôlées avec une protection maximale contre les dispersions des micro polluants dans le milieu naturel, d'autre part, la recherche de procédés d'extraction fiables et acceptables économiquement.

Les teneurs en métaux fer, zinc et nickel dans les bains sont légèrement plus élevées que les valeurs des normes de l'OMS, ils restent toujours une quantité de ces métaux dans les effluents liquides qui ne sont pas totalement précipités. Ceci peut s'expliquer en grande partie par l'inefficacité du procédé de traitement utilisé par cette

unité industrielle, le procédé par précipitation ne permet pas d'éliminer efficacement les métaux, il est donc nécessaire de développer un autre procédé plus efficace afin de réduire ces métaux à la norme requise par l'OMS.

La demande chimique en oxygène(DCO) est parfois élevée par rapport à la valeur limite de réglementation, car elle n'a pas été prise en charge dans le procédé de traitement de la station. Nous proposons de placer un déshuileur en amont de la station au niveau de la canalisation des alcalins concentrés chargés par les huiles et les graisses ou à la sortie de la station au niveau du canal.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] E. Koller, «Traitement des pollutions industrielles ; Eau, sols, boues » ; 2^e édition.
- [2] D. Daniellopol, c. Gribler, A.Gunatilaka, j.Notenboom, «Present state and future prospect for grandwater ecosystems », page 104-130, (2003).
- [3] R. Colas, «La pollution de eaux», Ed. Presse Universitaire de France, Paris, (1976).
- [4] RM. Mullis, DM Revitt, RBE shutes, «The impact of discharges from two combined sewer overflows on the water quality of an urban watercourse». Water Sci.Technol. 36:195-199, (1997).
- [5] L. Kengni, p. Tematio, K. Filali Rharrassi, j. Tepoul Ngueke, E. I. Tsafack, T. L. MBoumi et S. Mounier «Pollution des eaux superficielles et des nappes en milieu urbain», cas de la zone industrielle de Douala-Bassa (Cameroun), Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(4) :1838-1853, (2012).
- [6] O.Asselin, « La pollution des sols est une menace importante pour l’agriculture et la sécurité alimentaire», ONU Info. L’actualité mondiale un regard humain, 03 mai (2018).
- [7] ZI.Osseini, A.Tankari Dan-Badjo, Y.Guero, F.Maissoro Malam Idi, C.Feidt, T.Sterckeman et G.Echevarria, « Distribution spaciale des éléments traces métalliques dans les sols de la zone aurifère de Komabangou au Niger», Int. J. Biol. Chem. Sci. 13(1) :557-573, February (2019).
- [8] A. Navarro, J. M. Blanchard, C. Bouster, R. Gourd, C. Manfé, S. Marval, D. Mathurin, J. Méhu, M. Murat, P. Naquin, Y. Perrodin, P. Revin, P. Rousseaux et J. Véron, «Gestion et traitement des déchets », Techniques de l’ingénieur, A 8660-C4260, (1996).
- [9] M. Maes, «La maitrise des déchets industriels », pp : 62-74, Ed. Pierre Johanet. Fils, (1994).
- [10] P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot «Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », Ed. Technique et documentation, (1997).
- [11] Y.K. David. Toguyeni, A.Pantet, «Etude des boues résiduaire de la station de traitement des eaux de Ziga et examen de leur possible valorisation pour la confection de barrières étanches », Afrique sciences 08(1) (2012) 42-53, (22-04-2013).
- [12] J. Werther, T. Ogada, «Sewage sludge combustion. Progress in Energy Combustion Science», 25 55–116, (1999).

- [13] E. Jarde, L. Mansuy, P.Faure, J. Anal. A.Pyrol, « Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS) », 68-69, 331-350, (2003).
- [14] K.P. Singh, D. Mohan, S. Sinha, R. Dalwani, « Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area, Chemosphere », 55, 227–255, (2004).
- [15] B.J. Zearth, R.Mc Dougall, G.Neilsen, D.Neilsen, « Availability of nitrogen from municipal sewage sludge for dryland forage grass », Can. J. Plant Sci. 80, 575–582, (2000).
- [16] D.C.Su, J.W.C. Wong, H.Jagadeesan, « Implications of rhizospheric heavy metals and nutrients for the growth of alfalfa in sludge amended soil, Chemosphere», 56, 10, 957-965, (2004).
- [17] P.R. Warman, W.C.Termeer, « Evaluation of sewage sludge, septic waste and sewage sludge compost applications to corn and forage: Yields and N, P, and K content of crops and soils » Bioresour Technol, in press.
- [18] A.C.Chang, T.C;Granato, A.L. Page, « A methodology for establishing phyto-toxicity criteria for Cr, Cu, Ni, and Zn in agricultural land application of municipal sewage sludges », J.Environ. Qual., 21, 521–536. (1992).
- [19] A.Alloway, « Heavy metals in soils. Edition blackie academic professional», 368, (1995). G.Almendros, M.E.Guadalix., F.J.Gonzalez-Vila., F.Martin,. Preservation of aliphatic macromolecules in soil humins ». Org. Geochem. 24, 6/7, 651-659, (1996).
- [20] M.B.McBride, «Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks», Advances in Environmental Research, 8, 5-19, (2003).
- [21] W.Klöppfer, « Environmental hazard assessment of chemicals and products», Par V.Anthropogenic chemicals in sewage sludge, Chemosphere, 33, 1067-1081, (1996).
- [22] R.M. Sterrit, J.N. Lester, «Interaction of heavy metals with bacteria», Sci.Tot. Environ. 15 6-17, (1980).
- [23] A. Oulddahlou, N, El aem et R. Choukr-Allah, « propriétés physico-chimiques de trois mélanges de boues résiduaires et des tiges de bananier au cours du compostage », Acte du 2ème colloque international sur l'eau et l'environnement. Agadir, p 163, (1999).

- [24] A. Nejmeddine, S. Fars and A. Echab, "Removal of dissolved and particulate form of metals (cu, zn, pb, cd) by an anaerobic pond system in Marrakech (Morocco)", *Environ technol.*, 21 225-230, (2000).
- [25] G. Aubert, « Méthodes d'analyse des sols », 191, (1978).
- [26] S. Abanades, « Comportement de métaux lourds dans les procédés d'incinération de déchets ménagères » Thèse de l'université de Perpignan- France (2001).
- [27] A. Gratias, « Contribution à l'étude de l'incinération des boues résiduaires humides en réacteur à lit fluidisé : influence des conditions opératoires sur les émissions des micropolluants gazeux et des métaux lourds », Thèse de doctorat de l'INP de Toulouse-France (2002).
- [28] L'environnement en Algérie, Banque Mondiale, Alger (1994).
- [29] T. Monnet, MG.Zurich, C.Boschat, A.Corbaz, P.Honegger, « Involvement of environmental mercury and lead in the etiology of neuro degenerative diseases », *Rev Environ Health.*; 21(2):105-17, Apr – Jun (2006).
- [30] A.E. Martell, *Pure and Applied Chemistry*, 44, 81-113, (1975).
- [31] J.L. Vignes, « Données industrielles économiques géographiques sur des produits inorganiques et métaux », 5eme édition, SESDIC, Cachan, (1993).
- [32] I. Thornton, « Effect of heavy metal pollution on plants », *Applied Science Publisher*, London, 1-34, (1981).
- [33] J-C.Boeglin., « Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure », G1210, 1-12, *Techniques de l'Ingénieur*, (1999).
- [34] J.Rigaud, « Traitements de surfaces. Epuration des eaux », 1-287.Lyon, SITS, (1998).
- [35] M.Kamal, « Phytoaccumulation of heavy metals by aquatic plants », *Environment International* 29, 1029-1039., Elsevier, (2003).
- [36] R. Bernhard et al, « Plant-specific responses to zinc contamination in a semi-field lysimeter and on hydroponics », *Environmental Pollution* 138, 100-108., Elsevier. (2005).
- [37] C. Cervantes et al, « Interactions of chromium with microorganisms and plants ». *FEMS Microbiology Reviews* 25, 335-347, (2001).
- [38] K. Shanker Arun et al, « Chromium toxicity. *Environment International* » 31, 739-753, Elsevier. (2005).
- [39] S. Sivakumar, C.V. Subbhuraam., « Toxicity of chromium(III) and chromium(VI) to the earthworm *Eisenia fetida* », *Ecotoxicology and Environmental Safety* 62, 93- 98, Elsevier, (2004).

- [40] J. Herkovits, C.S. Perez-Coll, F.D. Herkovits, «Evaluation of Nickel-Zinc Interactions by Means of Bioassays with Amphibian Embryos», *Ecotoxicology and Environmental Safety* 45, 266-273, Academic Press, (2000).
- [41] A. Pichard, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Chrome et ses dérivés », 1-80, (2005a).
- [42] Pichard A, « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Nickel et ses dérivés », 1-70, (2006).
- [43] M.K. Banks, A.P. Schwab, C. Henderson, « Leaching and reduction of chromium in soil as affected by soil organic content and plants », *Chemosphere* , 1-10, Elsevier, (2005).
- [44]N. Dirilgen, F.D, « Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity », *Ecotoxicology and Environmental Safety* 53, 397- 403, Elsevier, (2002).
- [45] V. Tardif, « Précipitation de phases hydroxydes doubles lamellaires à base de zinc et de nickel et piégeage du chromeVI - Master recherche », *Sciences de l'Environnement Industriel & Urbain(SEIU)*. 1-38.Clermont-Ferrand, Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UMR CNRS 6002), (2006).
- [46] M.P. Gigand et L. Thiery, « Chromatisation », [m1558], techniques de l'Ingénieur, (2004).
- [47] D. Quantin, «Traitements de surface des métaux. Galvanisation à chaud », [M1534], 1-27., techniques de l'Ingénieur, (1993).
- [48] Pichard A, «Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Zinc et ses dérivés », 1-69., Ineris, (2005b).
- [49] M. Maes, « la maîtrise des déchets industriels », pp 62-74, Ed. Pierre Johanet, (1994).
- [50] R. Weiner, « Epuraton des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux », pp192-201, Ed. Eyrolles, (1975).
- [51] J. RODIER., « L'analyse de l'eau, eaux industrielles, eaux résiduaires, eau de mer », Bordas Sixième édition, Dunod. Technique, (1978).
- [52] M.PINTA, « Spectrométrie d'absorption atomique », Tome II, Ed.
- [53] A.Siala, S.Boufi, R.B.Amar et A.B.Salah, « Traitements d'effluents issus de l'industrie de la pêche par un procédé de coagulation/floculation », *Revue des sciences de l'eau* 17[3], 355-372, (2004).
- [54] J-C. Boeglin., *Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation, classification, mesure*. G1210, 1-12., Techniques de l'Ingénieur, (1999).
- [55] J. Rigaud , «Traitements de surfaces», *Epuraton des eaux*. 1-287, Lyon, SITS. (1998).

[56] J. R. VAILLANT., « Perfectionnements et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires », Ed. Eyrolles., 318, (1974).

[57] NORMES AFNOR, NF U 44-041., « Boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines », Dénomination et spéciations, Juillet (1985).

ANNEXES

ANNEXE DES FIGURES

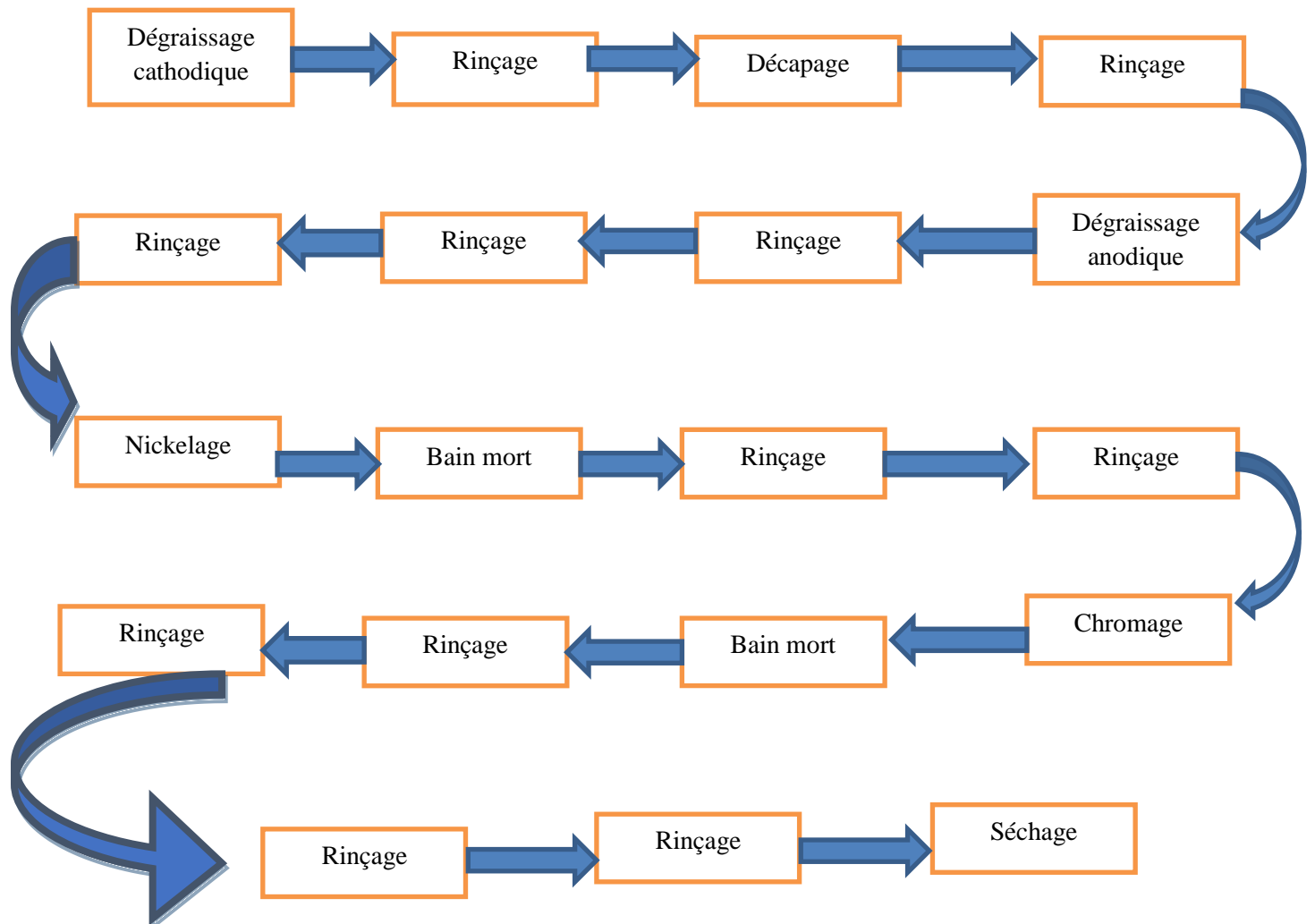
Figure	Titre	Page
I.1	Schéma du parcours des métaux lourds.	7
II.1	Bloc chauffant.	27
II.2	Spectrophotomètre UV-Visible.	27
II.3	Réactifs du dosage de phosphatation.	27
II.4	pH-mètre.	27
II.5	Réactifs du dosage de chrome.	27
II.6	Réactifs du dosage de nickel.	27
II.7	Réactifs du dosage de zinc.	28
II.8	Réactifs du dosage de fer.	28
II.9	Réactifs du dosage de la DCO.	28
II.10	Bouteilles d'échantillonnage étiquetées.	29
II.11	Dosage de zinc.	34
II.12	Dosage de fer.	34
II.13	Dosage des phosphates.	34
II.14	Dosage de nickel.	34
II.15	Principe de la méthode colorimétrique du nickel.	36
II.16	Principe de la méthode colorimétrique de zinc.	37
II.17	Schéma de la station de neutralisation de l'ENIEM.	37
II.18	Schéma de principe de la neutralisation.	41
II.19	Schéma de principe de floculation et de décantation.	44
II.20	Coupe représentative de la composition d'un lit de séchage.	44
II.21	Stockage des boues au niveau de la station.	45
III.1	Graphe comparatif des teneurs admissibles en métaux dans les boues	52
III.2	Graphe comparatif des teneurs admissibles en métaux dans les rejets liquides	56

ANNEXE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Classification périodique des éléments	13
I.2	Liste des polluants spécifiques au traitement de surfaces	15
I.3	Métaux essentiels et/ou toxiques, pour les organismes humains, animaux et végétaux	16
II.1	Conditions standard d'analyse en spectrométrie d'absorption atomique	25
II.2	Les bassins de récupération	39
II.3	Bilans des boues produites à l'issue de la réduction de 1 kg de chromates	40
III.1	Examens préliminaires	47
III.2	Zones de Ph de précipitation des principaux métaux	49
III.3	Teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux	49
III.4	Concentrations des anions dans les boues	50
III.5	Résultats d'analyse des métaux lourds dans les boues	51
III.6	Les valeurs limites des eaux de rejets industriels selon l'OMS	53
III.7	Résultats des analyses des effluents industriels à l'entrée de la station pendant quatre semaines (Avant traitement)	54
III.8	Résultats des analyses des effluents industriels à la sortie de la station de neutralisation (Après traitement)	55
III.9	Résultats des analyses des métaux lourds à la sortie de la station de neutralisation (Après traitement)	55

Annexe 1**1. Unité cuisson****a) Chaîne de métallisation nickelage chromage**

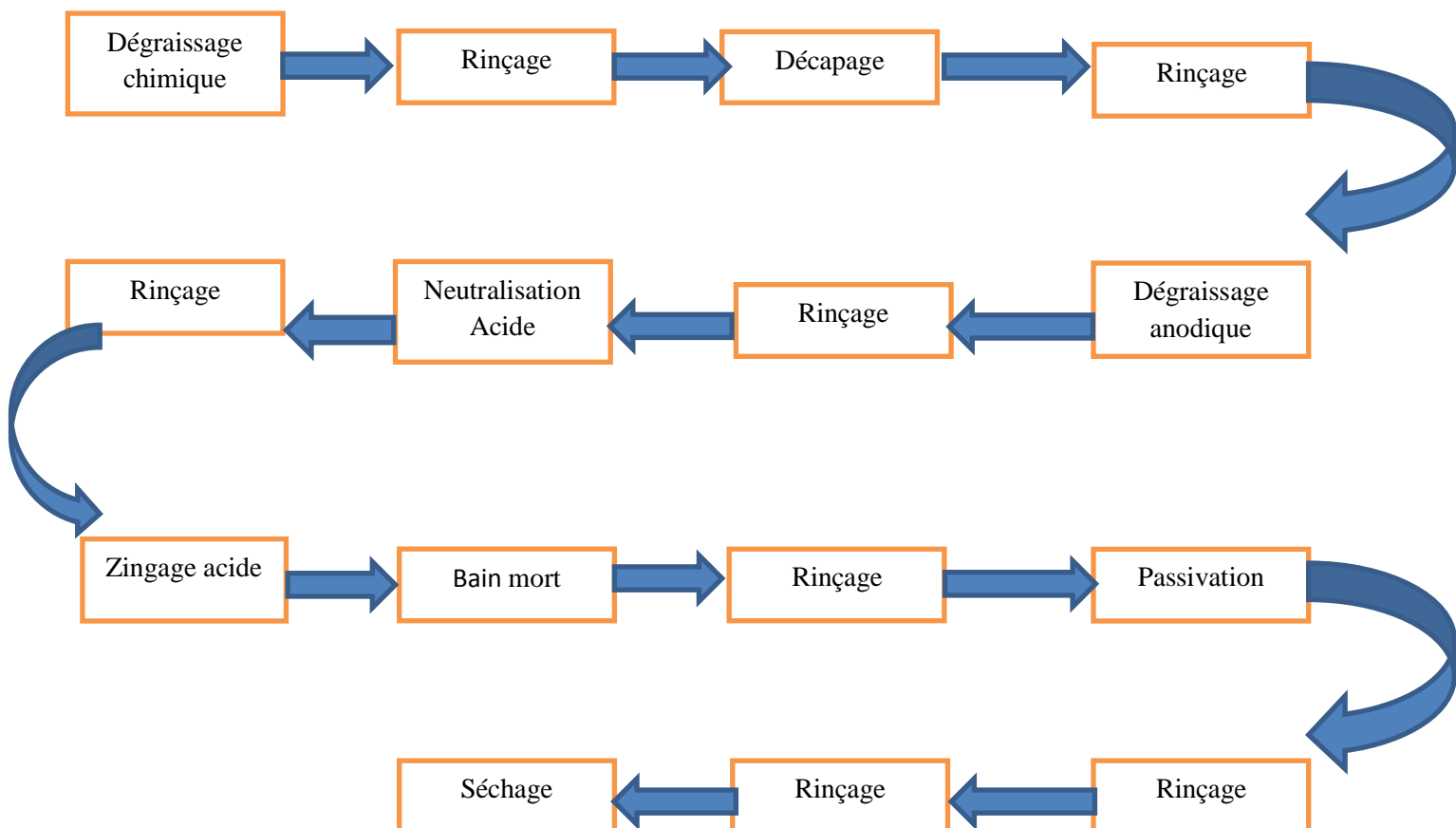
Cette chaîne contient 19 étapes successives importantes pour le traitement de surface de la pièce dans différents bains (solutions).

**b) Chaîne de zingage**

Bain No	Traitement	Volume	Température	Concentration	Temp	Produit	Renouvellement
		m ³	C°	g/l	D'immersion		
01	Dégraissage chimique	3	Selon la fiche technique de fournisseur	Selon la fiche technique de fournisseur	5min 25sec	Dégraissage Chimique	Selon alcalinité libre du bain
						Mouillant	
02	Rinçage	2,6	Ambiante		3min 30sec	Eau de Robinet	Débordement
03	Décapage	5,2	Ambiante	10% volume	12min 30sec	Acide sulfurique	50 gr/L de fer
				20% de volume		Acide chloridrique	
				3,1 à 5 N		Inhibiteur de décapage	
04	Rinçage	2,6	Ambiante		4min 40sec	Eau de Robinet	Débordement
05	Dégraissage anodique	3,5	Selon la fiche technique de fournisseur	Selon la fiche technique de fournisseur	4min	Dégraissant électrolytique	Selon alcalinité libre du bain
						Mouillant	
06	Rinçage	2,6	Ambiante		1min 25sec	Eau de Robinet	Débordement
07	Rinçage acide	2,6	Ambiante	2%	1min	Acide chloridrique	Après 4 semaine de travail
08	Rinçage	2,6	Ambiante		1min 15sec	Eau de Robinet	Débordement
09	Zingage acide	7*2	18 à 40	156 à 170	25min 40sec	Sel conducteur	Filtration continue Pas de renouvellement
				70		Sel de zinc acide	
				1ml/L pour 10000AH		Brillanteur de base	
				1 à 3 ml/L pour 10000AH		Brillanteur zingage	
10	Bain mort	2,6	Ambiante		1min 15 sec	Contient la solution de	

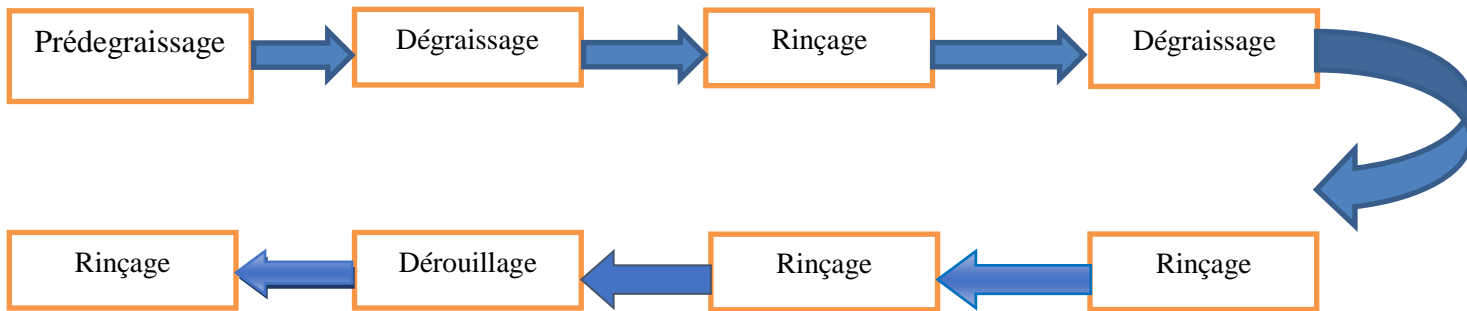
						zinc	
11	Rinçage	2,6	Ambiante		25sec	Eau de robinet	Débordement
12	Rinçage acide	2,6	Ambiante	2%	12 sec	Acide chlorhydrique	Après 3 à 4 semaine de travail
13	Passivation bleutée	2,6	Ambiante	Selon la fiche technique de fournisseur	12 sec	Sel de passivation	Selon le produit
14	Rinçage	3	60		2min	Eau chaude	
15	Séchage	2,7	100		5min40sec	Air chaud	

Cette chaîne contient un enchaînement de 15 étapes.



c) Chaîne de dégraissage par immersion

Bain No	Traitement	Volume m ³	Température C°	Concentration g/l	Temps D'immersion	Produit	Renouvellement
1	Dégraissage	3,2	60 à 90	15 à 20	6 à 8 min	Dégraissant chimique	Selon alcalinité libre du bain
3	Rinçage	2,9	60		6min	Eau de Robinet	
4	Dégraissage	3,2	60 à 90	10 à 15	6min	Dégraissant chimique	Selon alcalinité
5	Rinçage	2,9	Ambiante		6min	Eau de robinet	
6	Rinçage	2,9	Ambiante		6min	Eau de Robinet	
7	Dérouillage pour les pièces rouillées	2,9	50 à 70	3 à 5 %	Selon la rouille de la pièce	Acide sulfurique	
8	Rinçage	2,9	Ambiante		6min	Eau de Robinet	Chaque utilisation de bain 7
11	Rinçage	2,9	Ambiante		2min	Eau de Robinet	
15	Rinçage acide dilué	2,9	Ambiante	2 à 4 L / bain	5 à 6 min	Acide sulfurique ph=2	
16	Rinçage	2,9	Ambiante		4 à 6	Eau de Robinet	
17	Neutralisation basique	2,9	70 à 90	6,5 à 7	6min	Neutralisation	Hebdomadaire
18	Séchage		100	Air chaud			



d) Bain de dégraissage chimique

Il contient de la lessive alcaline approprié à la nature du substrat, destiné à éliminer le maximum de corps gras et des souillures telles que les pates à polir, huile de coupe ou de matriçage, les lubrifiants divers, et des particules métalliques. Cette solution est basique (pH > 7) et la réaction se fait à une température de 70°.

e) Bains de lavage

Les bains de rinçage permettent de :

- ✚ Nettoyer les pièces pour qu'elles soient prêtes à subir le traitement chimique de l'opération suivante
- ✚ Eviter le mélange des différentes substances contenues dans les bains
- ✚ Arrêter les réactions chimiques sur les surfaces des pièces

L'installation comprend deux types de rinçage ;

❖ Rinçage chaud

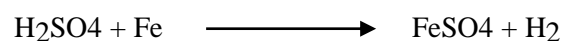
Ce bain est muni de serpentin pour le chauffage il permet d'enlever les traces de chrome

❖ Rinçage froid

Avec six bains, qui sont complétés par un dispositif pour l'alimentation de l'eau et une vanne de réglage

f) Bain de décapage

Il permet de nettoyer les pièces de la rouille à l'aide d'acide sulfurique selon la réaction chimique suivante :



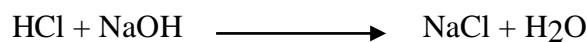
Il est équipé de six hottes d'aspiration placées transversalement à la surface de la cuve, avec un couvercle d'aspiration et un agitateur.

g) Bain de dégraissage anodique

Il permet de réaliser le dégraissage anodique. Cette opération est sauf exception est indispensable à un parfait nettoyage avant le dépôt électrolytique, elle a pour but d'éliminer ou d'oxyder les traces d'impuretés minérales ou organiques que la pièce aurait pu recevoir ou conserver au cours des précédentes opérations. Il y a également oxydation légèrement du substrat. L'action est accélérée par un courant continu. L'action de dégagement d'oxygène à l'anode favorise également l'élimination des souillures. Ce bain travaille à la température ambiante.

h) Bain de neutralisation

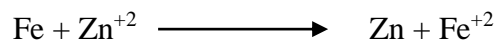
Il contient une faible quantité d'acide HCl et permet de neutraliser et d'enlever les traces de dégraissage selon la réaction chimique suivante :



Ce bain qui travaille à la température ambiante permet de stopper la réaction chimique après traitement en milieu acide ou basique.

i) Bain de zingage

Ce bain contient des chlorures de zinc (ZnCl_2), ou chlorure d'ammonium (NH_4Cl) avec des anodes de zinc (Zn) et des brillanters pour accélérer la réaction de déposition de couches de zinc sur les surfaces des pièces selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



j) Bain de récupération (bain mort)

C'est un bain vide qui permet de récupérer les gouttes de zinc acide des pièces sortantes du bain de zingage

k) Bain de passivation

Il permet la finition des pièces.

l) Séchoir

Le séchoir est fait de tôle d'acier. Il fonctionne avec un système de ventilation à air chaud.

L'air chaud est circulé par deux ventilateurs opposés aux radiateurs, les pièces à sécher. Un système de hottes soufflantes est attaché autour de la cuve et tous l'ensemble est isolé avec des panneaux synthétiques protégés par une tôle d'acier peinte avec le plastisol. L'intérieur du séchoir est peint avec un vernis à base de céramique. La puissance des radiateurs à eau surchauffée est de 4200Kcal/h.

Cette opération permet de déshydrater la surface traitée ce qui évite toutes traces d'humidité qui peuvent engendrer une corrosion pendant le stockage de la pièce.

But de traitement de surface

1. Résistance à la corrosion
2. Amélioration de l'aspect externe (rugosité, couleur, brillance)
3. Amélioration ou modification des propriétés mécaniques et physiques (usures, conductibilité électrique, frottement)
4. Augmentation de la durée de vie et la fiabilité du produit.



Figure : bain de zingage (unité cuisson).



Figure : Bain mort, chaîne zingage



Figure : Bain de décapage, chaîne nickelage Chromage (unité cuisson).



Figure : Bain de rinçage (chaîne nickelage-chromage).

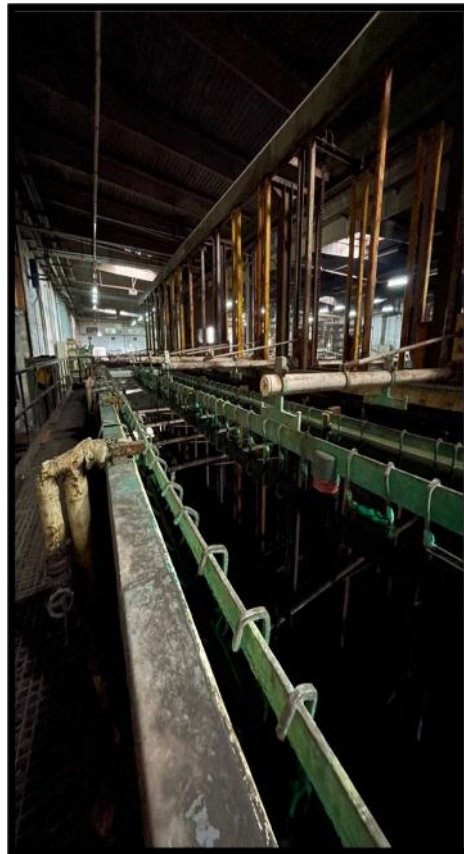
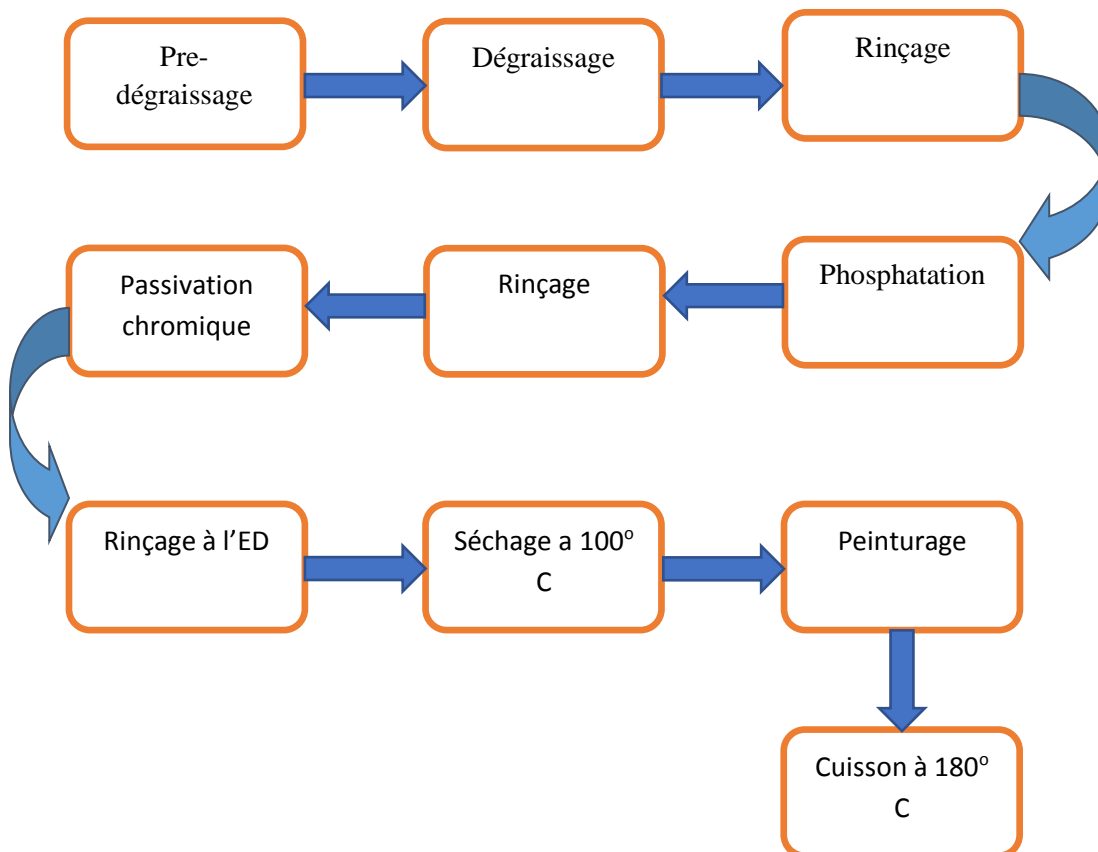


Figure : Bain de nickel, chaîne nickelage-chromage (unité cuisson)

Annexe 2

2. Unité Froid

Différentes étapes de traitement de surface (TRS)



a) Pré-dégraissage

Son rôle c'est d'éliminées partiellement les graisses à l'aide d'une base (généralement NaOH)

b) Dégraissage

Ce bain sert à éliminer totalement les graisses et les huiles présentes à la Surface des pièces, et son rôle est tout simplement primordial. Le bain de Dégraissage contient un produit basique (NaOH), et se déroule en deux étapes :

c) Saponification

Puisque le bain de dégraissage contient NaOH, une réaction aura lieu lors du Contact avec la tôle graissée.

d) Détergence

L'action de l'agent mouillant apporte une bonne mouillabilité à la pièce. Il se compose de deux cotés :

1. Un coté qui a une affinité avec l'eau, appelé hydrophile
2. L'autre coté qui a une affinité avec les graisses, appelé lipophile

e) Rinçage

Ce bain de rinçage est indispensable dans la mesure où il va protéger les bains suivants contre les entraînements divers, acide, fer, pollutions organiques... Il se fait généralement à l'eau du robinet, qui est de nature neutre.

f) Phosphatation

Elle fait le décapage d'une surface d'acier à l'aide d'une solution diluée et chaude d'acide phosphorique qui provoque la formation de phosphate de fer qui assure une bonne protection contre la corrosion.

g) Passivation chromique

Le bain de passivation se compose d'acide chromique (Cr^{+6} , Cr^{+3} . ou les deux) a l'entreprise, on essaye toujours de réduire le Cr^{+6} en Cr^{+3} , le premier étant très toxique. En contact avec le métal, un film chromique se forme pour protéger le fond des zones où la protection métallique est moindre, pour une meilleure résistance à la corrosion, et ainsi une bonne adhérence pièce-peinture.

La passivation chromique est complémentaire à la phosphatation, c'est -à dire les pores qui ne sont pas recouverts par la phosphatation, la passivation chromique les assure.

h) Rinçage à l'eau distillée

On utilise l'eau distillée pour éliminer les traces des cations de magnésium, calcium, et d'autres qui sont amorphes des dépôts de corrosion.

i) Séchage

Cette opération s'effectue à $T=180^{\circ}\text{C}$. Elle permet la déshydratation de la surface, ce qui évite toute trace d'humidité pouvant causer une corrosion

Pendant le stockage de la pièce par exemple (dans le cas où elle n'est pas directement peinte), ou même dans le cas de peinture immédiate la pièce doit être bien sèche sinon la peinture ne s'adhère pas.

j) Peinturage

C'est la dernière phase, qui consiste en la décoration et la finition de la pièce (portes et armoires) avant son montage. A l'ENIEM, on utilise un système de peinture moderne, qui est la peinture en poudre. L'avantage de cette technique est l'absence de solvant, ce qui présente un intérêt économique, environnemental, et en matière d'hygiène et de sécurité du travail certain : risque d'incendie réduit, pas d'exposition respiratoire aux solvants, mais protection des travailleurs nécessaire pour éviter l'inhalation ou l'ingestion de la poudre.

La station de déminéralisation d'eau est implantée au sein de l'atelier de peinture de l'unité froid de l'ENIEM. L'eau déminéralisée produite est utilisée pour le nettoyage (élimination des déchets organiques, fixation des sels. etc....) des tôles d'acier avant qu'elles ne soient peintes. Elle est aussi utilisée dans le système de refroidissement.

k) Déminéralisation de l'eau

La déminéralisation de l'eau est obtenue par trois (3) techniques :

➤ Par osmose inverse

L'osmose inverse est un système de purification de l'eau, applicable là où il y'a des grandes variétés de salinités (voire jusqu'en eau de mer) ces deux solutions de concentrations différentes sont placées de chaque côté d'une membrane filtre, par osmose l'eau franchit la membrane jusqu'à ce que les concentrations s'équilibrent ou que la différence de pression dépasse la pression osmotique. Inversement, en exerçant dans un des compartiments une pression hydrostatique qui dépasse la pression osmotique, on force l'eau à quitter le compartiment sous pression en dépit de l'augmentation de concentration en soluté qui s'y produit, et de la dilution qui se fait dans l'autre compartiment.

➤ Par distillation

La distillation est un procédé de séparation des composés d'un mélange liquide (par technique d'évaporation) basé sur la différence de volatilités des différents composants. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

➤ **Par passage sur résines échangeuses d'ions**

Principe

Cette technique met en œuvre des résines sur lesquelles sont fixés certains ions de l'eau qui, cède en échange des ions mobiles qu'elles portent. A base d'une méthode chromatographique, c'est une technique large d'utilisation en industrie. Les résines échangeuses d'ions se présentent sous forme de fines billes à structure poreuse dont le diamètre est généralement compris entre 0,3 et 0,5 Millimètre. Il en existe deux catégories :

- **Résines cationiques**

Porteuses d'ions OH^- elles sont capables de fixer les cations qui existent dans l'eau. On en distingue deux types :

- **Résines cationiques fortes**

Elles sont capables de fixer tous les cations de l'eau, y compris les cations monovalents tels que Na^+ , K^+ , et de céder des OH^- en échange, transformant ainsi les sels en acide, exemple :

CH_3COONa après passage sur résine cationique CH_3COOH

Résines cationiques faibles :
Celle-ci sont porteuses d'un groupement carboxyméthyl ou carboxyle.

- **Résines anioniques**

Porteuses d'ions OH^- conçues pour fixer les anions de l'eau et de céder en échange les anions OH^- .

Déminéralisation totale

En faisant percoler l'eau successivement à travers un lit de résine anionique, il est possible de fixer les cations puis les anions de l'eau et de permuter les ions de H^+ et OH^-

But de l'opération

Le but du traitement des eaux dans l'entreprise est l'élimination au maximum du calcaire qui cause le bouchage des conduites, qui vient entre la station d'épuration (tours de refroidissement) et les machines.

Annexe 3

Renouvellement des bains de traitement et revêtement de surface (TRS) (unité cuisson)

Bains dégraissant

Selon l'alcalinité libre du bain, les graisses minérales rencontrées le plus souvent dans l'industrie provoquent, par accumulation, une diminution notable de l'efficacité du bain sans que leur concentration puisse être déterminée rigoureusement du fait de leur inertie vis à vis des agents chimiques habituels.

La présence de ces corps peut même arriver à gêner le dosage de l'alcalinité libre, lorsque l'on est à ce stade, le bain doit être renouvelé.

Bains de décapage

Lorsque la concentration en fer est égale à 5 g/l, le bain doit être renouvelé.

Bains de nickel (décapage immersion)

Lorsque la concentration en fer est égale à 5 g/l, le bain doit être renouvelé

Bains de neutralisation basique

Les concentrations de travail des bains de neutralisation sont calculées de façon à ce qu'en fin de journée de travail, le bain doit être renouvelé.

Bains de passivation zingage

Selon la couleur de la solution du bain, de l'aspect jaunâtre, au montage du bain elle vire au jaune verdâtre. Après deux semaines de travail, le bain doit être renouvelé. Le bain est saturé lorsque le chrome hexavalent est réduit en chrome trivalent.

Bain de neutralisation acide de la chaîne de zingage

La concentration de travail du bain est calculée de façon à ce qu'au bout de 4 semaines de travail, le bain doit être renouvelé.

Modes opératoires

Bain dégraissage électrolytique (chaîne zingage)

Dégraissant cathodique

- ✓ Prélever 10 ml du dégraissant dans un bécher de 200 ml à l'aide d'une pipette graduée.
- ✓ Diluer dans 50 ml d'eau distillée.
- ✓ Ajouter 3 à 4 gouttes de phénolphtaléine (indicateur coloré).
- ✓ Titrer avec l'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) jusqu'au virage de disparition de la couleur rose-violet.
- ✓ Prendre le volume de H_2SO_4 versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Dégraissant anodique

- ✓ Prendre 10 ml de l'échantillon du bain dans un bêcher de 200 ml en utilisant la pipette graduée.
- ✓ Ajouter 3 à 4 gouttes de l'indicateur coloré phénolphthaléine.
- ✓ Titrer avec l'acide sulfurique H_2SO_4 jusqu'à l'obtention d'une solution incolore.
- ✓ Prendre le volume de H_2SO_4 versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Bain de décapage (chaine nickelage-chromage)

- ✓ Prendre 5 ml de l'échantillon de bain dans un bécher de 200 ml en utilisant une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 3 à 4 gouttes de méthyle-orange (indicateur coloré).
- ✓ Titrer avec NaOH (1N) jusqu'à la disparition de la couleur orange.
- ✓ Prendre le volume de NaOH versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Bain de nickel – chromage

Dosage de nickel

- ✓ Pipeter 5 ml de la solution de nickelage, les introduire dans une fiole jaugée de 50 ml.
- ✓ Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- ✓ Transférer 10 ml de cette solution dans un erlenmeyer de 250 ml et diluer à 100 ml environ avec de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter une pointe de spatule de fluorure de sodium NaF, mélanger.
- ✓ Ajouter ensuite 15 ml de solution d'ammoniaque à 15% et une pointe de spatule de d'indicateur murexide.
- ✓ Titrer avec la solution 0,1 M d'EDTA jusqu'à apparition d'une coloration pourpre violacée.

- ✓ Prendre le volume de NaOH versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Dosage des chlorures

- ✓ Pipeter 3 ml de la solution de nickelage dans un erlenmeyer de 250 ml.
- ✓ Diluer à 50 ml avec de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter une pointe de spatule de chromate de potassium, mélanger.
- ✓ Titrer avec la solution de nitrate d'argent AgNO_3 0,1 M jusqu'à obtention d'une coloration marron.
- ✓ Prendre le volume d' AgNO_3 versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Dosage de l'acide borique H_3BO_3

- ✓ Pipeter 5 ml de la solution de nickelage dans une erlenmeyer de 250 ml.
- ✓ Ajouter 50 ml d'eau distillée.
- ✓ Ajouter 3 à 5 gouttes de l'indicateur complexe (la couleur doit être violet-bleu).
- ✓ Additionner 2 à 3 spatules de mannitol, mélanger.
- ✓ Titrer avec la solution de soude NaOH 1M jusqu'au virage de bleu-vert.
- ✓ Prendre le volume de l'acide borique versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Bain de zinc acide

Dosage de zinc

- ✓ Pipeter 2 ml du bain de zingage dans un erlenmeyer de 250 ml.
- ✓ Diluer à 100 ml avec de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter 15 ml de solution d'ammoniaque à 15%.
- ✓ Ajouter une pointe de spatule d'indicateur noir Eriochrome.
- ✓ Ajouter 2 ml de formaldéhyde.
- ✓ Titrer avec la solution 0,1 M d'EDTA jusqu'à ce que la couleur passe de violet au bleu.
- ✓ Prendre le volume d'EDTA versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Dosage des chlorures

- ✓ Pipeter 5 ml de bain de zinc, les introduire dans une fiole jaugée de 50 ml et compléter jusqu'au trait de jauge par l'eau distillée.
- ✓ Transférer 5 ml de cette solution dans un erlenmeyer de 250 ml.
- ✓ Diluer à 50 ml avec de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter une demi-spatule d'acétate de sodium et une poncée de chromate de potassium K_2CrO_4 .
- ✓ Titrer par le nitrate d'argent 0,1 M jusqu'à ce qu'une coloration rougeâtre soit obtenue.
- ✓ Prendre le volume de nitrate d'argent versé.
- ✓ Calculer la concentration de la solution.

Bain de chromage

- ✓ Pipeter 2 ml de la solution de chromage dans une fiole de 50 ml.
- ✓ Compléter avec l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.
- ✓ Transférer 5 ml de cette solution dans un erlenmeyer de 250 ml et diluer à 150 ml par de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter une demi-spatule de fluorure de sodium.
- ✓ Ajouter 20 ml d'acide sulfurique à 20%.
- ✓ Ajouter une spatule d'iodure de potassium.
- ✓ Titrer avec la solution 0,1 M de thiosulfate de sodium en présence de 0,5 ml d'empois d'amidon jusqu'à apparition de la coloration bleu.
- ✓ Prendre le volume de thiosulfate de sodium versé. Calculer la concentration de la solution.

Annexe 4

Contrôle des bains de traitement de surface (unité froid)

Paramètres opératoires

Bains	Capacités (m ³)	Température (°C)	Pression (bar)	Concentration
Pré-dégraissage	2,7	50-60	1	AL _T = 8 Points

Dégraissage	5,8	50-60	1	AL _T = 8 Points
Phosphatation	8,1	55-60	1	AC _T = 15 à 18 points AC _L = 0,5 à 0,9 point
Passivation	2,7	Ambiante	1	AC _T < 3,5 point AC _L = 0,2 à 0,6 point

A savoir :

AL_T : Alcalinité totale. AC_T : Acidité totale. AC_L : Acidité libre.

Modes opératoires

Bain de dégraissage

- ✓ Prélever 10 ml de solution dans un bécher en utilisant une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine, mélanger.
- ✓ Titrer avec une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à 0,1 Jusqu'au virage du rose au blanc.
- ✓ Le nombre de ml versé correspond à l'alcalinité totale du bain.

Bain de phosphatation

Acidité totale AC_T

- ✓ Prélever 10 ml de solution dans un bécher en utilisant une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 3 gouttes de phénolphtaléine, mélanger.
- ✓ Titrer avec une solution de soude NaOH à 0,1 N jusqu'au virage du blanc au rose.
- ✓ Le nombre le ml versé correspond à l'acidité totale du bain.

Acidité libre AC_L

- ✓ Prélever 10 ml de solution dans un bécher en utilisant une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 3 gouttes de vert de bromocrésol, mélanger.
- ✓ Titrer avec une solution de soude de NaOH à 0,1 N jusqu'au virage du jaune au vert.

- ✓ Le nombre de ml correspond à l'acidité libre du bain.

Contrôle de l'accélérateur

- ✓ Prélever 25 ml de solution dans une fiole de 50 ml en utilisant une pipette graduée.
- ✓ Ajuster jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- ✓ Ajouter 1 ml d'acide sulfurique concentré.
- ✓ Titrer avec une solution de permanganate de potassium KMnO_4 jusqu'à l'apparition d'une coloration rose persistant 30 secondes.
- ✓ Le nombre de ml versé correspond à un même nombre de point.

Bain de passivation

- ✓ Prélever 25 ml de solution dans un bécher en utilisant une pipette graduée.
- ✓ Ajouter 3 gouttes de vert de bromocrésol, mélanger.
- ✓ Titrer avec une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 à 0,1 N jusqu'au virage du jaune au vert.
- ✓ Le nombre de ml versé correspond à l'acidité libre du bain.
- ✓ A la prise d'essai précédente, ajouter 3 gouttes de phénophtaléine.
- ✓ Titrer avec une solution de soude NaOH à 0,1 N jusqu'à obtention d'une coloration rose.
- ✓ Le nombre de ml versé correspond à l'acidité totale tu bain.

RESUME

Les boues industrielles issues des unités de traitement de surfaces métalliques contiennent de nombreux métaux qui constituent un déchet final potentiellement dangereux pour l'environnement. La détermination des teneurs en métaux stratégiques et/ou toxiques et en divers polluants dans les boues industrielles est une étape indispensable à leur mise en décharge et pour la recherche de techniques adéquates à appliquer en vue de leur valorisation.

Dans ce travail, nous avons réalisé des analyses physicochimiques des rejets liquides et solides (boues) issues du traitement des bains usés et des eaux de rinçage chargés en divers métaux et anions polluants de l'unité industrielle de galvanoplastie (ENIEM) de Tizi-Ouzou. Les résultats de la caractérisation physico-chimique ont montré que les boues présentent un caractère basique et une importante charge polluante. Les teneurs en matières volatiles MV, en anions Cl^- , SO_4^{2-} et CO_3^{2-} , PO_4^{3-} sont élevées et les métaux chrome, nickel et zinc sont présents dans les boues à des concentrations importantes. Ces teneurs dépassent le double des teneurs de référence fixées par la norme AFNOR U 44-041.

Les teneurs en métaux fer, zinc et nickel dans les bains sont légèrement plus élevées que les valeurs des normes de l'OMS. Ceci peut s'expliquer en grande partie par l'inefficacité du procédé de traitement utilisé par cette unité industrielle, le procédé par précipitation ne permet pas d'éliminer efficacement les métaux, il est donc nécessaire de développer un autre procédé plus efficace afin de réduire ces métaux à la norme requise par l'OMS.

Mots clés: Traitement de surfaces, Boues, analyses physico chimiques, métaux lourds, effluents industriels.