

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 : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

**Récupération de la matière première à partir des
boues industrielles.**

Présenté par : **ALMABOUADA Sonia**

BRAHIMI Narimane

Soutenu, le 20/10/2021 devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mr YEFSAH Said</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mme BELAICHA Nacira</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme AIT MEDJBER Farida</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>

Session 2020 / 2021



Remerciement

Nos remerciements les plus sincères vont à Mme AIT MEDJBER. F, notre promotrice qui nous a accompagnés tout au long de cette expérience professionnelle. Nous la remercions pour sa disponibilité, sa patience et son encouragement. Son regard de formatrice et ses connaissances furent très précieux.

Nos vifs remerciements vont au très respectueux professeur YEFSAH. S qui nous a permis d'entreprendre nos recherches dans son laboratoire. Nous le remercions pour sa disponibilité, l'aide compétente qu'il nous a apportée et le suivi qu'il nous a prodigué.

Nos remerciements s'adressent également aux membres du jury composé de Mr YEFSAH. S, Mme BELAICHA. N et Mme AIT MEDJBER. F qui nous font l'honneur de juger ce mémoire.

Nous remercions Mr BOUDINAR. S pour son aide pratique et sa générosité.

Nous tenons à remercier tout le personnel du laboratoire LPCM de l'UMMTO.





Dédicace

Du profond de mon cœur, je dédie ce modeste travail

A la lumière de mes jours, ma mère ;

***Pour quelle comprenne que je ne suis plus une petite
fille.***

A l'homme de ma vie, mon père ;

Pour son soutien, son encouragement et ses sacrifices.

A mes sœurs ;

CHAJNEZ, NAWAL, ALICE et YASMINE ;

Pour leurs affection, compréhension et patience.

A mon fiancé LOTFI ;

Pour son amour, son soutien moral et ses conseils.

A ma belle-sœur NESRINE, mon beau-frère

MOUNIR et mes beaux-parents.

A toute ma famille du plus grand au plus petit.

A ma binôme SONJA ;

***Pour l'amitié qui nous réunit, et au nom de nos
souvenirs inoubliables.***

Narimane





DJEU merci ;

Je dédie ce travail à :

*Mon cher père l'épaule solide et à ma vie chère Mère
pour leur aide et leur soutientout au long de mes
études.*

A mes frères

Hocine & Slimane

Mes sœurs

Liza <3 Yasmine <3 Kamilia <3 Amira

A toute mes connaissances de près ou de loin.

A mon Amie Brahimi NARJMANE ; ma 5ème sœur.

Sonia



Table des matières

Symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....1

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les boues2

I.1.1. Définition2

I.1.2. Boues industrielles.....2

I.1.3. Les filières industrielles qui génèrent des boues.....3

I.2. Métaux lourds.....3

I.2.1. Le chrome.....3

A. Le chrome trivalent.....4

A.1. L'hydroxyde de chrome (III).....4

a. Application.....4

b. Structure cristalline.....4

A.2. L'oxyde de chrome (III).....5

a. Application.....5

b. Structure cristalline.....6

I.2.2. Le fer.....	7
A. Les hydroxydes de fer.....	8
A.1. L'hydroxyde de fer (III).....	8
a. Application.....	8
b. Structure cristalline.....	9
A.2. L'hydroxyde de fer (II).....	9
a. Application.....	9
b. Structure cristalline.....	10
B. Les oxydes de fer.....	10
B.1. Application.....	11
B.2. Structure cristalline.....	12
I.3. Méthode de récupération.....	13
➤ La précipitation.....	13
✚ Avantages de la précipitation.....	13
✚ Eau régale.....	13
I.4. Diagramme d'équilibre E-pH de chrome.....	14
I.4.1. Spéciation du chrome en solution.....	14
I.4.2. Tracé du diagramme E-pH.....	15
• pH de début de précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$	15
I.5. Diagramme d'équilibre E-pH du fer.....	16
I.5.1. Comportement du fer en solution aqueuse.....	16
a. Fer (III) en solution aqueuse.....	16
b. Fer (II) en solution aqueuse.....	17
I.5.2. Tracé du diagramme E-pH.....	17

a. pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	17
b. pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	18

Chapitre II : Méthodes de récupération et de caractérisation

II.1. Matériels et produits utilisés.....	20
II.2. Protocole expérimentale.....	21
II.2.1. Préparation des boues et des produits chimiques utilisés.....	21
a. Préparation des boues.....	21
b. Préparation de l'eau régale.....	21
✚ Préparation de la solution d'acide chlorhydrique.....	21
• Calcul de la concentration de la solution d'origine.....	21
• Préparation de la solution d'HCL (1M).....	22
✚ Préparation de la solution d'acide nitrique.....	22
• Calcul de la concentration de la solution d'origine.....	22
• Préparation de la solution de HNO_3 (1M).....	23
c. Préparation de la solution de l'hydroxyde de sodium.....	23
II.2.2. Manipulations.....	24
a. Mise en solution de la poudre de boue.....	24
b. Premier dosage.....	24
c. Deuxième dosage.....	25
d. Troisième et dernier dosage.....	26
II.3. Méthodes de caractérisations.....	26
a. Mesure de densité.....	26
b. La microscopie électronique à balayage.....	27
c. La spectroscopie ultraviolet-visible.....	28
d. La diffraction des rayons X.....	29

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Mesure de densité.....	30
III.2. La microscopie électronique à balayage.....	30
a. Echantillon I (Poudre marron)	31
b. Echantillon II (Poudre vert foncé)	32
c. Echantillon III (Poudre vert claire)	33
III.3. La spectroscopie ultraviolet-visible.....	34
a. Echantillon I (Poudre marron).....	34
b. Echantillon II (Poudre vert).....	35
c. Echantillon III (Poudre vert claire).....	36
III.4. La diffraction des rayons X.....	37
a. Echantillon I (Poudre marron).....	37
b. Echantillon II (Poudre vert).....	37
c. Echantillon III (Poudre vert claire).....	38
Conclusion générale.....	39
Références bibliographique.	

Symboles et abréviations

pH : Potentiel Hydrogène.

ML : Métaux lourds.

ENIEM : Entreprise nationale des industries d'électroménagères.

M : Masse molaire.

C : Concentration.

m : Masse.

n : nombre de mole.

HCL : Acide chlorhydrique.

HNO₃ : Acide nitrique.

NaOH : Hydroxyde de sodium.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

UV : Spectroscopie ultra violet visible.

DRX : Diffraction des rayons X.

V₁ : Volume de pycnomètre vide.

V_P : Volume de la poudre.

m_p : Masse de la poudre.

m₁ : Masse de pycnomètre vide.

m₂ : Masse de pycnomètre et la poudre.

m₃ : Masse de pycnomètre, de l'eau et de la poudre.

m_{eau} : Masse de l'eau.

ρ_{eau} : Masse volumique de l'eau.

V_{eau} : Volume de l'eau.

Listes des figures

Figure I.1 : Vue de dessus et vue de profil de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ orienté selon (0001)	05
Figure I.2 : Vue de dessus et de profil de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 orienté selon le plan (0001)	06
Figure I.3 : Structures cristallines de $\text{Fe}(\text{OH})_3$	09
Figure I.4 : Structure cristallines de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	10
Figure I.5 : Structures cristallines de (a) Fe_2O_3 et (b) FeO	12
Figure I.6 : Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.....	14
Figure I.7 : Diagramme E-pH du chrome.....	16
Figure I.8 : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe (III) en fonction du pH.....	17
Figure I.9 : Diagramme E-pH du fer.....	19
Figure II.1 : Image de la boue industrielle avant et après broyage.....	21
Figure II.2 : Etapes de préparation de la solution d'hydroxyde de sodium.....	23
Figure II.3 : Etapes de la mise en solution de la poudre de boue.....	24
Figure II.4 : Etapes d'obtention de la poudre marron.....	25
Figure II.5 : Etapes d'obtention de la poudre vert.....	25
Figure II.6 : Etapes d'obtention de la poudre vert clair.....	26
Figure II.7 : Photographie du microscope électronique à balayage.....	28
Figure II.8 : Photographie du spectrophotomètre ultraviolet-visible.....	28
Figure III.1 : Images MEB de l'échantillon I.....	31
Figure III.2 : Images MEB de l'échantillon II.....	32
Figure III.3 : Images MEB de l'échantillon III.....	33
Figure III.4 : Spectre UV de l'échantillon I.....	34

Figure III.5 : Spectre UV de l'échantillon II.....	35
Figure III.6 : Spectre UV de l'échantillon III.....	36
Figure III.7 : Spectre DRX de l'échantillon I.....	37
Figure III.8 : Spectre DRX de l'échantillon II.....	37
Figure III.9 : Spectre DRX de l'échantillon III.....	38

Listes des tableaux

Tableau II.1 : Matériels, appareillage et produits chimiques utilisés.....20

Tableau III.1 : résultats de mesure de densité.....30

Introduction générale

Au moment actuel plusieurs actions internationales tentent de préserver l'environnement en visant la réduction de la pollution. Cette dernière, est le résultat des processus d'urbanisation, de la croissance démographique et du développement des activités industrielles et agricoles.

En se basant sur les activités industrielles qui conduisent à la formation d'une quantité non négligeable de boues chargées en métaux lourds, il convient donc de les traiter pour diminuer leurs volumes et de prévoir des moyens économiques et sûrs pour les rendre non nocives et trouver des possibilités de leur réutilisation (agricole, énergétique...) et même de les rejeter dans le milieu naturel.

Les métaux lourds en raison de leur non biodégradabilité, lorsqu'ils sont présents dans l'environnement (air, eau, dépôt et sol), l'ensemble des mécanismes physiques, chimiques et biologiques contribuent à leur transformation. Cela peut avoir par conséquent l'immobilisation partielle ou totale des métaux dans les sols ou leurs entraînements par les eaux vers les nappes phréatiques. D'où leur valorisation est nécessaire avant leur rejet dans le milieu récepteur.

Récemment, les poudres d'hydroxydes de fer (II), de fer (III) et de chrome (III) ont attiré de nombreuses attentions par plusieurs industries en raison de leurs diverses applications.

L'objet de cette étude consiste à réduire la pollution et à valoriser des boues industrielles provenant de l'ENIEM, par la méthode de précipitation en utilisant des solutions acides et une base, à des quantités équivalentes selon un mode opératoire bien déterminé suivi de caractérisations des échantillons obtenus.

Ce mémoire est rédigé comme suit :

Après une introduction générale, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique donnant les propriétés principales des différents matériaux étudiés, leurs structures et leurs domaines d'application. Le deuxième chapitre décrit les matériels, les produits utilisés et le mode opératoire suivi ainsi que les principes de différentes techniques de caractérisation utilisées. Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations. Enfin, une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats de ce travail.

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les boues

I.1.1. Définition des boues

La boue désigne un résidu organique ou minérale, solide, liquide ou pâteux. Elle est caractérisée par son aspect, mais spécifiquement, c'est son origine complétée par sa caractérisation chimique qui déterminera sa filière de traitement.

Globalement une boue est caractérisée par les paramètres suivants :

- Concentration en éléments polluants ;
- pH ;
- Concentration en matières sèches.

Les grandes catégories de boues sont :

- Les boues urbaines
- Les boues industrielles [1].

Dans notre étude nous allons nous intéresser aux boues industrielles.

I.1.2. Boues industrielles

Les boues industrielles sont un ensemble de déchets liquides, pâteux ou solides sortant du site de production. On distingue, selon l'origine, deux types de boues :

- **Boues de procédé** : déchets généralement pâteux issus de la chaîne de fabrication, non rejetés avec les eaux industrielles compte tenu de leurs propriétés (concentration élevée, toxicité pour le traitement biologique des eaux, etc).
- **Boues d'épuration** : désignent l'ensemble des phases concentrées particulières issues des opérations de séparation de phase (décantations, filtrations...) du traitement des eaux industrielles [2].

I.1.3. Les filières industrielles qui génèrent des boues

- L'industrie agro-alimentaire avec par ordre décroissant ; la filière viande, le secteur amidonnerie, la filière laitière, le secteur distillerie, le secteur boissons non alcoolisées et la filière fruits et légumes ;
- L'industrie papetière ;
- L'industrie pharmaceutique et chimique ;
- L'industrie textile ;
- L'industrie de la tannerie [3].

Les boues industrielles contiennent fréquemment de fortes concentrations de métaux lourds, et ces métaux lourds peuvent potentiellement être lessivés lorsque les boues industrielles sont gérées de manière inadéquate [4].

I.2. Métaux lourds

Un métal dit « lourd » se définit comme un métal dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm³, à l'exception des éléments alcalino-terreux. En regard du tableau périodique, Novotny (1995) mentionne que cette définition regroupe 59 éléments à titre de métaux lourds (ML), lesquels appartiennent aux métaux de transition (groupes I_B à VIII_B). Ces derniers présentent un important potentiel de réaction attribuable à une configuration électronique particulière (tendance à perdre leurs électrons). D'un point de vue chimique, le comportement des ML peut être influencé selon leur affinité pour l'oxygène, le soufre ou l'azote.

L'agence américaine de protection environnementale identifie 13 ML comme des « polluants prioritaires », soit l'antimoine (Sb), l'argent (Ag), l'arsenic (As), le béryllium (Be), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le thallium (Tl), le zinc (Zn), le chrome (Cr) et le fer (Fe) [5].

I.2.1. Le chrome

Le chrome a été découvert pour la première fois dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) de Sibérie en 1798 par le chimiste français Vauquelin. C'est un élément de transition situé dans le groupe (VI_B) du tableau périodique, avec une configuration électronique de l'état fondamentale de Ar 3d⁵4s¹(1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d⁴). Les formes stables du Cr sont le trivalent Cr (III) et le Cr (VI) hexavalent, bien qu'il existe plusieurs autres états de valence qui sont instable et de courte durée dans les systèmes biologiques [6].

Les trois principales utilisations du chrome à l'échelle industrielle illustrent l'utilisation de différents degrés d'oxydation de cet élément : Cr (0) pour l'industrie métallurgique, Cr³⁺ pour le tannage des cuirs, Cr³⁺ et Cr⁶⁺ pour les pigments. Le Cr⁶⁺ est un degré d'oxydation de chrome toxique et cancérigène, dont l'utilisation doit être limitée [7].

A. Le chrome trivalent Cr (III)

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former de nombreux complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ et NO₃⁻, seul l'anion hydroxyde OH⁻ se complexe de façon significative avec le Cr (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement [8].

A.1. L'hydroxyde de chrome (III)

L'hydroxyde de chrome (III) de formule chimique Cr(OH)₃ forme un précipité bleuâtre lorsqu'on fait agir des alcalis sur les sels de chrome (III) :



Tout comme les hydroxydes d'aluminium et de zinc, c'est un hydroxyde amphotère qui en se dissolvant dans les acides donne des sels de chrome (III) et en se dissolvant dans les alcalis forme des solutions de chromites de couleur vert émeraude [9].

a. Application

L'hydroxyde de chrome (III) peut être utilisé en tant qu'agent tannant, dans la préparation des pigments, de l'acier inoxydable, des matériaux réfractaires et des catalyseurs [10].

b. Structure cristalline

La structure de l'hydroxyde de chrome est voisine de celle de Al(OH)₃. La maille est hexagonale et les paramètres sont a = 0,531 nm et c = 0,487 nm. La figure I.1 illustre l'hydroxyde de chrome orienté selon le plan de base (0001). Dans cette orientation, la structure empile des unités de trois plans constitués de deux plans de groupement OH⁻ et d'un plan de Cr³⁺ intermédiaire. La densité des plans de chrome correspond au 2/3 de celle des plans de OH⁻. L'arrangement des atomes du plan d'oxygène est hexagonal avec un paramètre de 0,307 nm. L'arrangement des atomes du plan de chrome est également hexagonal, mais

avec une structure en nid d'abeille et un paramètre de maille de 0,531 nm. Dans l'empilement suivant la direction [0001], la distance entre deux plans de chrome est de 0,487 nm. La distance entre un plan de chrome et un plan d'hydroxydes est de 0,102 nm [11].

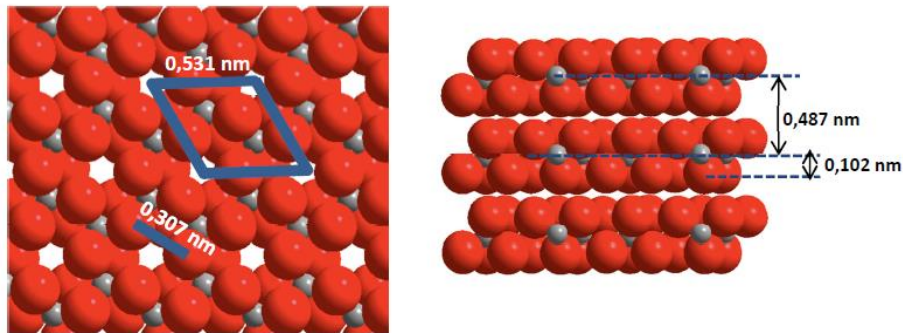


Figure I.1 : Vue de dessus (à gauche) et vue de profil (à droite) de l'hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$ orienté selon (0001).

Les sphères grises représentent les atomes de chrome et les sphères rouges représentent la position des oxygènes des groupements OH [11].

A.2. L'oxyde de chrome (III)

L'oxyde de chrome (III) de formule chimique Cr_2O_3 est une substance de couleur verte, à haut point de fusion ; en technique il porte le nom de vert émeraude et sert à la fabrication de peintures à la colle et à l'huile. Le produit obtenu en fondant ensemble Cr_2O_3 et des silicates à une coloration verte, aussi utilise-t-on les additions de Cr_2O_3 pour colorer le verre et la porcelaine. Cr_2O_3 entre aussi dans la composition des poudres de polissage [9].

a. Application

Cet oxyde peut être appliqué à de nombreux autres domaines, par exemple en tant que catalyseur, d'agent de revêtement, de matériaux de stockage de l'hydrogène, de capteur de gaz, d'applications d'énergie solaire et de matériaux d'électrode pour les batteries au lithium [12].

b. Structure cristalline

L'oxyde de chrome cristallise dans deux systèmes cristallins différents :

- Dans un système rhomboédrique : α - Cr_2O_3 .
- Dans un système cubique à face centrée : γ - Cr_2O_3 .

La forme α est la plus fréquemment observée dans les couches d'oxyde et les couches passives, alors que la forme γ est considérée comme instable.

La maille cristallographique de α - Cr_2O_3 contient deux molécules de Cr_2O_3 .

Les paramètres cristallins de la structure rhomboédrique sont $a = b = c = 0,538\text{nm}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 55,13^\circ$. Cette structure peut être décrite par une maille multiple hexagonale contenant six molécules de Cr_2O_3 , dont les paramètres sont $a = b = 0,495\text{ nm}$ et $c = 1,358\text{ nm}$.

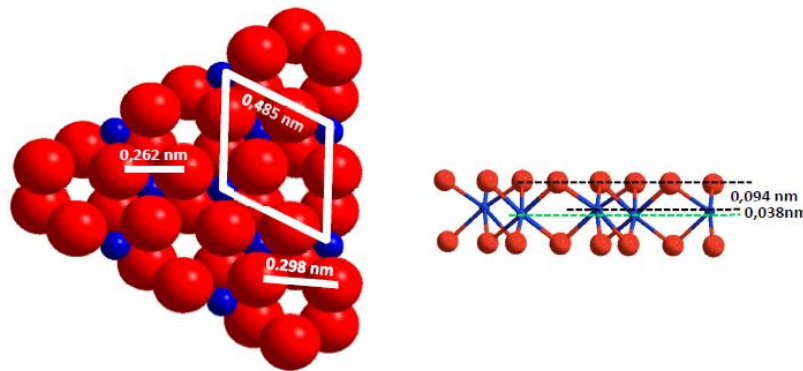


Figure I.2 : Vue de dessus (à gauche) et vue de profil de l'oxyde de chrome α - Cr_2O_3 orienté selon le plan (0001).

Les sphères bleues représentent les atomes de chrome et les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène [11].

Dans cette orientation, la structure de l'oxyde fait alterner un plan d'oxygène et deux plans de chrome. La densité atomique d'un plan de chrome est égale à un tiers de celle du plan d'oxygène. L'arrangement dans les plans d'oxygène est pseudo-hexagonal avec des distances entre premiers voisins de 0,298 nm et 0,262 nm. La distance moyenne entre premiers voisins est de 0,280 nm. L'arrangement dans le plan de chrome est hexagonal. Le paramètre cristallin dans ces plans est de 0,485 nm.

Dans l'empilement des plans suivant la direction [0001], la distance entre deux plans consécutifs de chrome est de 0,038 nm, la distance entre un plan de chrome et un plan d'oxygène est de 0,094 nm et la distance entre deux plans d'oxygène est de 0,226 nm (soit l'épaisseur d'une monocouche équivalente de α -Cr₂O₃).

L'oxyde de chrome Cr₂O₃ a une masse volumique de 5,21 g.cm⁻³ et une masse molaire de 151,99 g.mol⁻¹. Sa température de fusion est de 2266 ± 25°C et sa température d'ébullition est de 4000°C. Dans ce composé, le chrome est sous forme Cr³⁺ [11].

I.2.2. Le fer

Après l'aluminium le fer est le métal le plus répandu sur la terre, il représente 4% de la masse de l'écorce terrestre. Il existe à l'état de nombreux composés : oxydes, sulfures, silicates. A l'état libre on ne trouve le fer que dans les météorites. Les principaux minerais de fer sont : la magnétite Fe₃O₄, l'hématite rouge Fe₂O₃, l'hématite brune 2Fe₂O₃.3H₂O et la sidérite FeCO₃ [9].

Le fer (groupe VIII_B de la classification périodique : Fe, Co, Ni) ne se trouve pas dans la nature à l'état natif, mais sous forme de combinaisons. Le fer, obtenu industriellement par réduction de ses oxydes, est un métal blanc argent ductile et ferromagnétique. La configuration électronique du fer [Ar] 3d⁶ 4s², explique les diverses valences 2, 3, 4 ou 6 qu'il peut présenter dans ses composés [13].

En milieu aqueux, les ions ferreux (divalents) et ferriques (trivalents) sont les plus usuellement observés. Les solutions fortement alcalines peuvent renfermer des ions tétravalents et hexavalents :

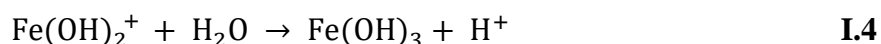
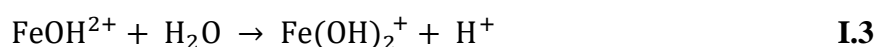
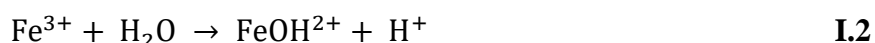
- ❖ L'ion Fe²⁺ existe en solution acide, il s'hydrolyse majoritairement sous les formes :
 - ✓ FeOH⁺ et Fe(OH)₂ (ou FeO) en milieu neutre et précipite sous la forme d'hydroxyde ferreux [Fe(OH)₂]_s ;
 - ✓ [Fe(OH)₃]⁻ (ou [HFeO₂]⁻) et [Fe(OH)₄]²⁻ (ou [FeO₂]²⁻) en milieu alcalin.
- ❖ L'ion Fe³⁺ n'existe sous cette forme qu'en milieu très acide. Les espèces hydroxylées monomères reconnues en solution sont : FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺ (ou FeO⁺), Fe(OH)₃ (ou HFeO₂) et Fe(OH)₄⁻ (ou FeO₂⁻). Pour les solutions très concentrées en fer ferrique diverses espèces polynucléaires sont proposées : Fe₂(OH)₂⁴⁺ et Fe₃(OH)₄⁵⁺ [13].

A. Les Hydroxydes de fer

Les hydroxydes de fer se présentent sous deux structures différentes : l'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde ferreux [14].

A.1. L'hydroxyde de fer (III)

L'hydroxyde de fer (III) est une base plus faible que l'hydroxyde de fer (II) ; cela ressort du fait que les sels de fer (III) s'hydrolysent fortement et que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ne donne pas de sels par réaction avec des acides faibles. La couleur de sels de fer (III) s'explique par leur hydrolyse, bien que l'ion Fe^{3+} soit presque incolore, les solutions qui le contiennent ont une couleur jaune brunâtre qui est due à la présence d'ions hydroxyles ou de molécules $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui se forment par hydrolyse :



Au chauffage la couleur devient plus foncée et s'éclaircit par addition d'acides, car l'hydrolyse rétrograde alors. A la calcination l'hydroxyde de fer (III) perd de l'eau et se transforme en oxyde de fer (III) Fe_2O_3 [9].

a. Application

L'hydroxyde de chrome (III) est utilisé comme :

- Absorbant, cet hydroxyde permet d'occlure ces métaux et d'autres plus lourds, agissant comme absorbant.
- Utilisations thérapeutiques, le fer est un élément essentiel du corps humain. L'un des suppléments à base de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est basé sur son complexe avec le polymaltose. L'autre supplément est composé de nanoparticules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en suspension dans un milieu composé principalement d'adipates et de tartrates.
- Pigment, est utilisé dans les peintures et les cosmétiques.
- Batterie de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est un composé avec lequel l'une des électrodes d'une batterie de fer simple et bon marché est fabriquée, qui fonctionne également à PH neutre [15].

b. Structure cristalline

La structure cristalline de l'hydroxyde de fer (III) est un peu compliquée. Mais, d'un simple point de vue, il peut être considéré comme des répétitions ordonnées d'unités octaédriques FeO_6 . Ainsi, ces octaèdres fer-oxygène s'entrelacent par leurs coins (Fe-O-Fe), ou leurs faces, établissant toutes sortes de chaînes polymères. Si de telles chaînes semblent ordonnées dans l'espace, le solide est dit cristallin; sinon, il est amorphe. Ce facteur, ainsi que la manière dont les octaèdres sont joints, déterminent la stabilité énergétique du cristal [15].

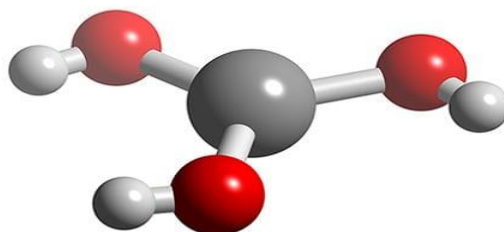


Figure I.3 : Structures cristallines de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

A.2. L'hydroxyde de fer (II)

Par réaction d'une solution d'un sel de fer (II) avec les alcalis il se forme un précipité blanc d'hydroxyde de fer (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) qui, sous l'action de l'oxygène de l'air prend rapidement d'abord une coloration verdâtre, puis vire au brun en se transformant en hydroxyde de fer (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [9].

a. Application

Les nanostructures d'hydroxyde ferreux sont de grands activateurs du peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles. Ce potentiel confère aux particules une propriété de catalyseur de type Fenton qui peut être utilisée pour dégrader les polluants organiques en tant qu'activateur de type Fenton du peroxyde d'hydrogène [14].

b. Structure cristalline

La structure de ce composé a été réétudiée récemment. Elle est rhomboédrique, de groupe spatial P3m1 (164), et de type brucite. Les paramètres définis dans une maille hexagonale ont pour valeur: $a = 3,265 \text{ \AA}$; $c = 4,601 \text{ \AA}$. L'ion ferreux se trouve dans un environnement octaédrique $\text{Fe}(\text{OH})_6$. L'enchaînement des octaèdres, par la mise en commun de six arêtes, engendre des feuillets réguliers, de formule $\text{Fe}(\text{OH})_2$, dont la cohésion est assurée par un tissu de liaisons hydrogène faibles [16].

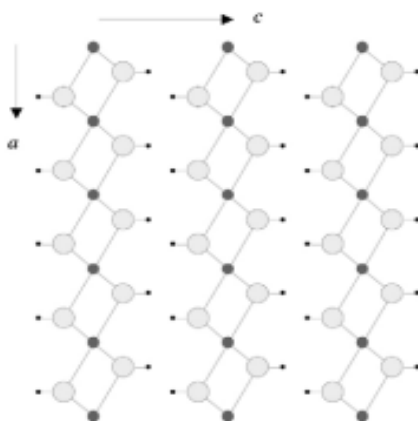


Figure I.4 : Structures cristallines de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [16].

B. Les oxydes de fer

Les oxydes de fer sont connus pour leurs propriétés magnétiques et leurs propriétés électriques. Celles-ci sont la conséquence de la configuration électronique de l'élément fer ($[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$) et des structures cristallographiques des différentes phases [17].

- L'oxyde de fer (II), également appelé oxyde ferreux (FeO), sa forme minérale est une poudre noire inflammable utilisée parfois dans la conception des explosifs.
- L'oxyde de fer (II, III) (Fe_3O_4 ou $\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$), également appelé oxyde magnétique en raison de ses propriétés magnétiques très importantes, est une poudre de couleur noire.
- L'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3) également appelé oxyde ferrique, se présente sous quatre phases :

- ✓ α -Fe₂O₃ ou hémate de couleur grise lorsqu'elle est cristallisée, mais rouge à l'état amorphe. Elle est la couleur caractéristique de la rouille. Elle est la plus stable phase des oxydes de fer du point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et de pression. Elle est souvent le résultat de la transformation des autres oxydes de fer.
- ✓ β -Fe₂O₃ est métastable et redonne la phase α -Fe₂O₃ au-dessus de 500 °C.
- ✓ γ -Fe₂O₃ la maghémite est également métastable et redonne la phase α -Fe₂O₃ à haute température. Elle peut être obtenue par des traitements thermiques des autres types d'oxydes de fer.
- ✓ ϵ -Fe₂O₃, les propriétés de cette phase sont intermédiaires entre celles des phases α et γ . Un matériau à taux élevé de phase ϵ peut cependant être obtenu par traitement thermique d'une phase γ . La phase ϵ est métastable, redonnant de la phase α au-dessus de 500°C à 750°C [18].

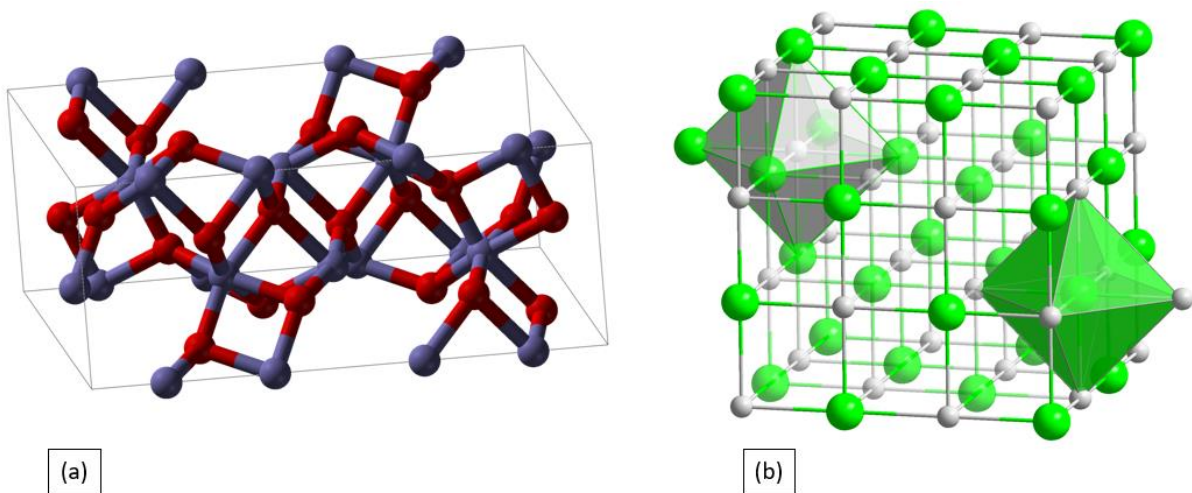
a. Application

- Magnétite Fe₃O₄ est le plus ancien aimant, utilisé par l'homme. Aujourd'hui, les matériaux à base de magnétite sont très utilisés pour des applications industrielles, comme aimant permanent, composant magnétique à haute fréquence et récemment comme constituant de composants à haute magnéto-résistance.
- La maghémite est un oxyde de Fe (III) qui est dans de nombreux domaines de la science et de la technologie et notamment dans le domaine biomédical, en biologie moléculaire et en science de la terre. Dans l'industrie, elles ont permis de développer des applications dans l'enregistrement magnétique, la réfrigération magnétique, l'impression magnétique, la catalyse, la récupération d'ions et les membranes magnétiques.
- L'hémate est l'oxyde de fer le plus stable thermodynamiquement. En raison de sa stabilité et de sa non-toxicité, elle a été intensivement étudiée et utilisée pour des applications dans les capteurs de gaz, batteries lithium-ion rechargeable, catalyseurs, pigments, dispositifs magnétiques, traitement des eaux usées, et dans d'autres domaines comme la biologie et la médecine [19].

b. Structure cristalline

La magnétite et la maghémite possèdent une structure spinelle. La structure de la magnétite est composée d'un assemblage compact cubique aux faces centrées d'ions O^{2-} délimitant des sites cristallographiques octaédriques et tétraédriques dans lesquels prennent place les différents cations nécessaires à la neutralité de la maille. Les ions Fe^{3+} sont distribués aléatoirement entre les sites octaédriques et tétraédriques et les ions Fe^{2+} occupent uniquement les sites octaédriques. La maghémite possède une structure spinelle similaire à celle de la magnétite mais en diffère par la présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique des sites octaédriques. Le paramètre de maille de la magnétite est $a = 8,396 \text{ \AA}$ et celui de la maghémite est $a = 8,347 \text{ \AA}$. La structure cristalline de l'hématite, quant à elle, est de type rhomboédrique. Cette structure est constituée des ions oxygène occupant un arrangement hexagonal avec des ions Fe^{3+} occupant des sites octaédriques. Les paramètres de maille de l'hématite sont $a = 5,034 \text{ \AA}$ et $c = 13,75 \text{ \AA}$ [20].

L'oxyde de fer (II) a un système cristallin isométrique (cubique) et possède des propriétés antiferromagnétiques [14].



I.3. Méthode de récupération

De graves problèmes sur la santé humaine et le milieu récepteur ont été causés par les énormes quantités du chrome et du fer rejetées dans l'environnement. Pour remédier à ce problème, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination du chrome et du fer par différentes techniques, citons la précipitation, le sol-gel et l'hydrothermale.

La précipitation sélective peut être utilisée pour récupérer le plus efficacement possible les métaux lourds sous forme d'hydroxydes de métaux.

➤ La précipitation

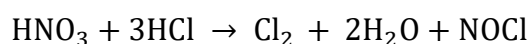
Cette méthode a pour avantage d'être réalisée à température ambiante ou modérée (inférieur à 100°). Elle consiste à précipiter une quantité de boue en milieu acide concentrée (eau régale); après dissolution de la boue, l'incorporation de la base va précipiter les ions métallique Mn^+ pour former de l'hydroxyde de métal $M(OH)_n$ ou des précipités plus complexes en fonction du PH [21].

✚ Avantages de la précipitation

- Homogénéité du mélange des sels obtenus lors de la précipitation ;
- Haute pureté du produit ;
- Contrôle de la morphologie des produits ;
- Obtention d'une surface spécifique importante de produits ;
- Faible traitement thermique ;
- Faible cout ;
- Nécessitant pas de solvant organique [22].

✚ Eau régale

L'eau régale est une solution résultant du mélange d'un volume d'acide nitrique et trois à quatre volumes d'acide chlorhydrique concentré. L'eau régale attaque certain métaux ne réagissant pas avec l'acide nitrique notamment l'or, l'action exercée par l'eau régale s'explique par ce que l'acide nitrique oxyde l'acide chlorhydrique en libérant le chlore qui forme aussitôt le chloroxyde d'azote (III) ou chlorure de nitrosyle NOCl [9].

**I.5**

A partir des données thermodynamiques, Pourbaix a montré que le comportement d'un métal dans un système tel que l'eau à 25°C peut être prévu à l'aide du tracé des diagrammes potentiel-PH (E-PH) qui permettent de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces chimiques (précipité) en fonction du PH [23].

I.4. Diagramme d'équilibre E-pH du chrome

I.4.1. Spéciation du chrome en solution

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes : $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_5^{4+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ [24].

Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit :

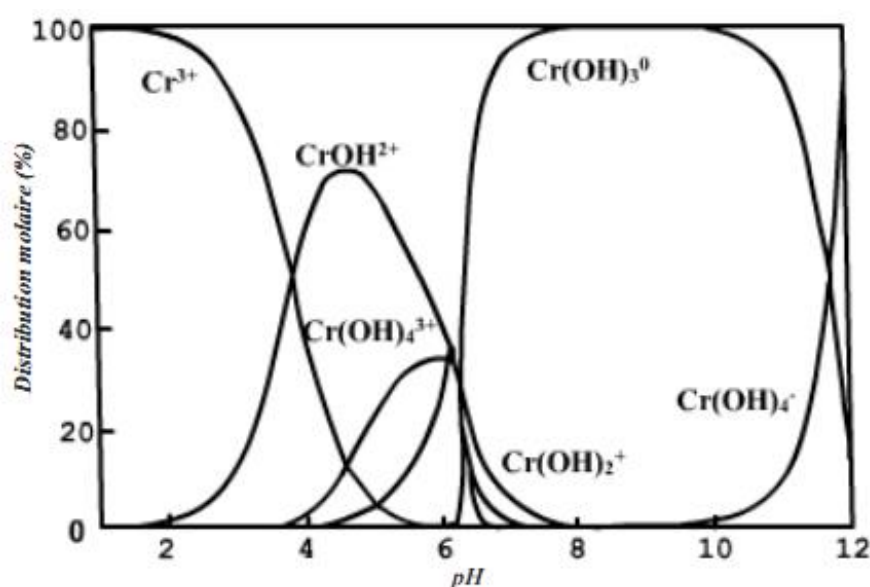
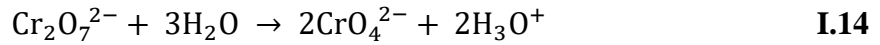
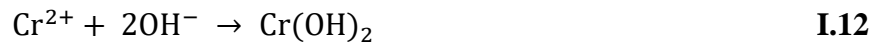


Figure I.6 : diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH [24].

I.4.2. Tracé du diagramme E-pH

On considère les espèces suivantes : Cr^{2+} et Cr^{3+} , Cr^{2+} et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s)

Les équilibres de précipitation :



- **PH de début de précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$**

Le chrome se précipite selon la réaction suivante :



On fixe la concentration : $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-2} \text{ M}$

Expression de la constante de précipitation :

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-]^3 = \frac{K_s}{[\text{Cr}^{3+}]} = \frac{10^{-31,1}}{10^{-2}} = 10^{-29,1}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,99 \cdot 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{1,99 \cdot 10^{-10}} = 5,02 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,3$$

pH = 4,3

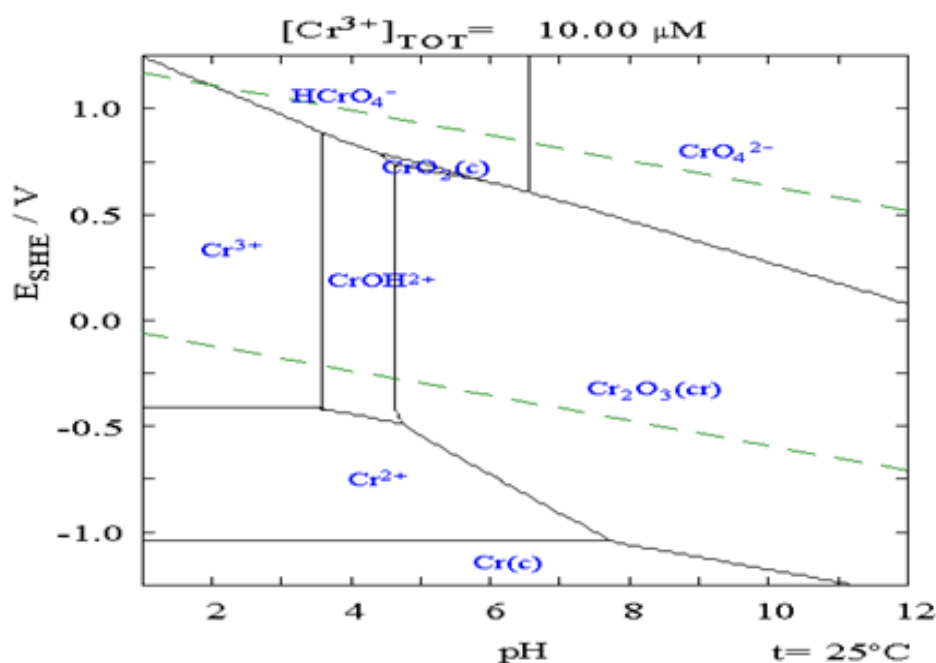


Figure I.7 : Diagramme E-pH du chrome [25].

I.5. Diagramme d'équilibre E-pH du fer

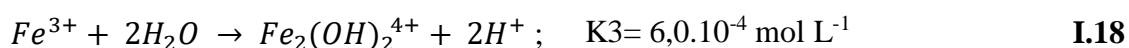
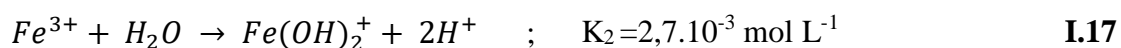
I.5.1. Comportement du fer en solution aqueuse

a. Fe (III) en solution aqueuse

Le comportement du Fe(III) en solution aqueuse est très complexe et dépend de plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration initiale, la température, la durée de vieillissement de la solution.

L'influence du pH est directement liée aux équilibres de dissociation qui régissent en partie la distribution des différentes espèces de Fe(III). La figure I.3 représente la distribution des trois complexes aqueux de Fe(III) de bas poids moléculaire en fonction du pH.

Dans un domaine de $\text{pH} < 5$, plusieurs ions ferriques existent en solution aqueuse Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ selon la concentration. Les différents équilibres qui régissent le comportement de Fe(III) en solution aqueuse sont :



Où K_1 , K_2 et K_3 représentent les constantes des équilibres, à 298 K avec une force ionique de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$.

Ceci montre de manière claire que l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ est l'espèce prédominante lorsque le PH est compris entre 3 et 5 [26].

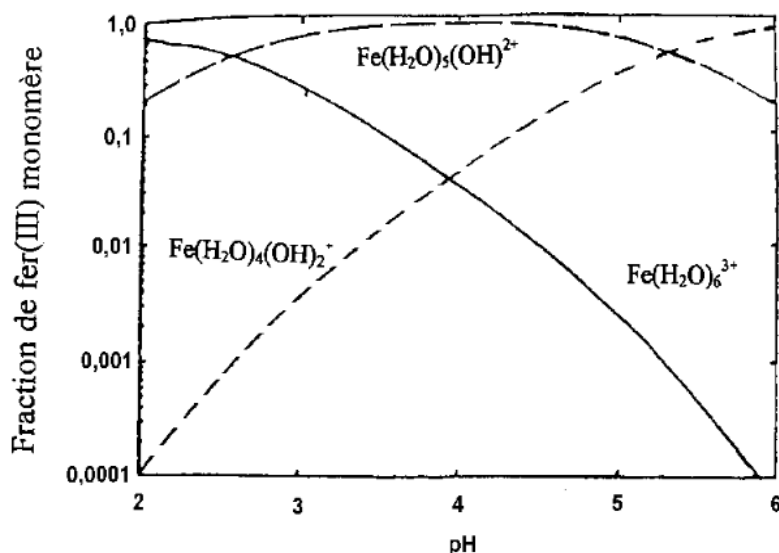


Figure I.8 : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe(III) en fonction du pH, à 298 K et à force ionique égale à $0,03 \text{ M}$ [26].

b. Fe (II) en solution aqueuse

Le cation Fe^{2+} de rayon $0,076 \text{ nm}$, petit et surtout possédant un niveau $3d$ incomplet forme très facilement des complexes. En solution aqueuse les ions se trouvent sous la forme hydratée avec $6\text{H}_2\text{O}$: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [27].

I.5.2. Tracé du diagramme E-pH

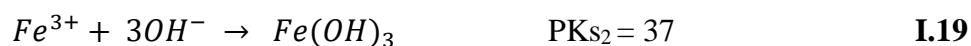
On considère les espèces suivantes : $\text{Fe}_{(s)}$, $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$, $\text{Fe}^{3+}_{(aq)}$, $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$.

On cherche à établir le pH de précipitation des hydroxydes.

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$$

a. pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Equilibre de précipitation :



Expression de la constante de précipitation :

$$K_s = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-]^3 = 10^{-35}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,15 \cdot 10^{-12}$$

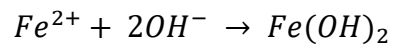
$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad \leftrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,004$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,39$$

pH = 2,39

b. pH de début de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Equilibre de précipitation :



$$PK_{S3} = 15,1$$

I.20

Expression de la constante de précipitation :

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-]^2 = 7,94 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = 2,81 \cdot 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14} \quad \leftrightarrow \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3,54 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,45$$

pH = 7,45

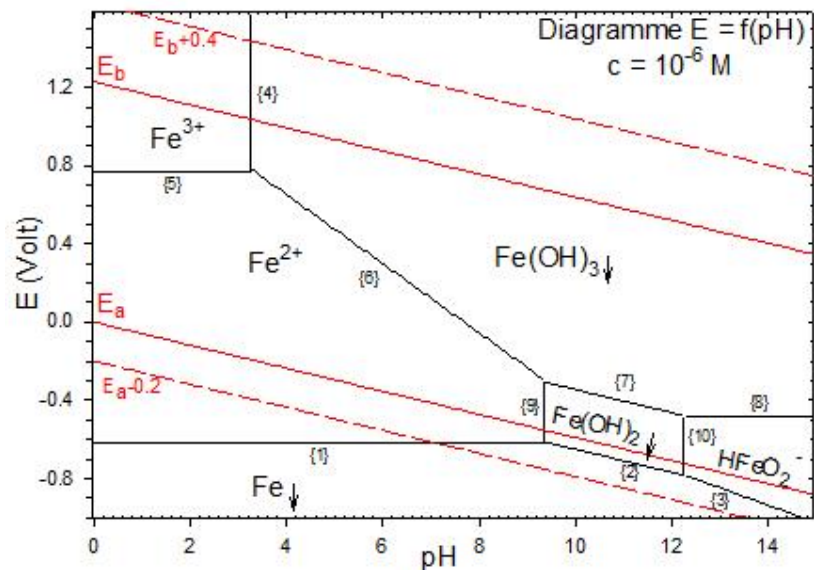


Figure I.9 : Diagramme E-pH du fer [28].

Il apparait d'après le diagramme E-pH du fer et du chrome que le pH favorable à la précipitation des ions du chrome et du fer est compris entre les valeurs 2-12.

Méthodes de synthèse et de caractérisation

Les poudres des hydroxydes de fer : $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$, et de l'hydroxyde de chrome : $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ont été récupérées par voie chimique, par la méthode de précipitation.

II.1. Matériels et produits utilisés

Pour la récupération des poudres de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nous avons utilisé la verrerie, l'appareillage et les produits chimiques illustrés sur le tableau II.1.

Tableau II.1 : Matériels, appareillage et produits chimiques utilisés.

Verrerie et appareillage	Produits chimiques
<ul style="list-style-type: none"> • Béchers • Fioles jaugées (100ml) • Verre de montre • Pipettes graduées (10ml) • Burette (50ml) • Éprouvettes (50ml et 100ml) • Pissettes • Entonnoirs • Barreau aimanté • Papier filtre N°5 • Etuve • Agitateur magnétique • pH mètre • Balance électronique 	<ul style="list-style-type: none"> • Acide chlorhydrique (HCl à 37%) ; • Acide nitrique (HNO_3 à 53%) ; • Eau régale ; • Hydroxyde de sodium (NaOH) ; • Eau distillée ; • Boue industrielle.

II.2. Protocole expérimental

II.2.1. Préparation des boues et des solutions utilisées

a. Préparation des boues

Une quantité de boue industrielle provenant de l'ENIEM a été broyée en utilisant un mortier en agate puis séchée dans une étuve pendant quelques heures.



Figure II.1 : La boue industrielle avant et après broyage.

b. Préparation de l'eau régale

Cette préparation nécessite un mélange d'un volume d'acide chlorhydrique (1M) et de trois volumes d'acide nitrique (1M).

✚ Préparation de la solution d'acide chlorhydrique

- Calcul de la concentration de la solution d'origine

La solution d'acide chlorhydrique est à 37%, de densité 1,19 et de masse molaire de 36,5g/mol.

Pour calculer la concentration de la solution d'HCl nous avons utilisé la méthode de calcul suivante :

$$C = \frac{10 \cdot \text{teneur}(\%) \cdot \text{densité}}{M} = \frac{10 \cdot 37 \cdot 1,19}{36,5}$$

$C = 12,06 \text{ M}$

- **Préparation de la solution de HCl (1M)**

Pour calculer le volume à prélever de la solution de HCl (12,06M) nous avons utilisé la loi de dilution :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$$V_1(\text{HCl}) = \frac{C_2V_2}{C_1} = \frac{1.100}{12,06}$$

$$V_1(\text{HCl}) = 8,29\text{ml}$$

Avec :

V_1 : volume prélevé de la solution mère (8,29ml).

V_2 : volume de la solution fille (100ml).

C_1 : concentration de la solution mère (12,06M).

C_2 : concentration de la solution fille (1M).

- ❖ Prélevé 8,29ml de la solution mère de HCl ;
- ❖ Verser la solution dans une fiole de 100ml ;
- ❖ Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ;
- ❖ La solution ainsi obtenue est de concentration 1M.

Préparation de la solution d'acide nitrique

- **Calcul de la concentration de la solution d'origine**

Le calcul de la concentration de la solution de HNO_3 à 53%, de densité 1,33 et de masse molaire 63,01g/mol a été effectué en utilisant la méthode suivante :

$$C = \frac{10 \cdot \text{teneur}(\%) \cdot \text{densité}}{M} = \frac{10 \cdot 53 \cdot 1,33}{63,01}$$

$$C = 11,18 \text{ M}$$

- **Préparation de la solution de HNO₃ (1M)**

En utilisant la loi de dilution, nous avons préparé 100ml de solution de HNO₃ (1M) en diluant 8,94ml de HNO₃ (11,18M).

c. Préparation de la solution de l'hydroxyde de sodium (4M)

Pour calculer la masse à peser de cristaux de NaOH nous avons utilisé la méthode de calcul suivante :

Sachant que la concentration d'une solution est le nombre de moles de constituant dans un litre de solution

$$C = \frac{n}{V} \quad ; \text{ avec : } n = \frac{m}{M} \quad , \quad V = 1L$$

$$C = \frac{m}{M.V}$$

$$m = C.M.V$$

Avec : C = 4M, M = 40g/mol et V = 0,1L

$$m = 16g$$



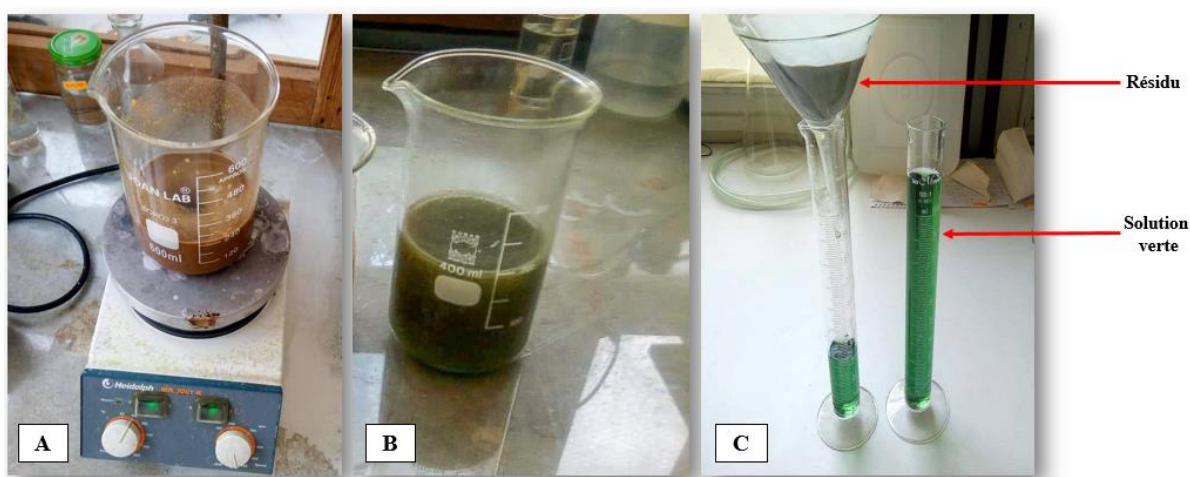
Figure II.2 : Etapes de préparation de la solution d'hydroxyde de sodium.

- ❖ Dissoudre 16g de cristaux de NaOH par l'eau distillée dans un bécher ;
- ❖ Verser la solution dans une fiole jaugée de 100ml ;
- ❖ Ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge ;
- ❖ Une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 4M est obtenue.

II.2.2. Manipulations

a. Mise en solution de la boue

On introduit 5g de poudre de boue industrielle séchée à l'étuve dans 200ml de la solution d'eau régale (1M), sous agitation magnétique à 100°C pendant une demi-heure (30min). Après la dissolution de la poudre, on obtient une solution vert foncé avec un résidu sous forme de flocons qui surnagent cette solution. On sépare le résidu de la solution par filtration et on obtient une solution de couleur verte.



A : 5g de boue dans 200ml d'eau régale.

B : Mise en solution de la boue après 30min d'agitation à 100°C.

C : Séparation du résidu de la solution verte.

Figure II.3 : Etapes de la mise en solution de la poudre de boue.

L'addition de la soude de concentration 4M à l'aide d'une burette graduée aux solutions obtenues après chaque filtration, sous agitation magnétique et sous contrôle de pH permet la précipitation simultanée des différents cations métalliques sous forme de précipités qui vont être séchés dans une étuve à 70°C pendant plusieurs heures jusqu'aux masses constantes.

b. Premier dosage

La solution verte a été dosée par de la soude (4M) jusqu'à pH = 2,2 où un précipité marron (échantillon I) a été obtenu. Ensuite une filtration a été effectuée afin de séparer le précipité de la solution de couleur vert clair.



A : Dosage de la solution verte par de la soude 4M.

B : Obtention d'un précipité marron à PH = 2,2.

C : Poudre marron après filtration, lavage et séchage.

Figure II.4 : Premier dosage et étapes d'obtention de la poudre marron.

- ❖ Le précipité marron a été lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée afin d'éliminer tous les sous-produits de réaction puis a été séché.
- ❖ La solution de couleur vert clair va subir un deuxième dosage.

c. Deuxième dosage

En effectuant un deuxième dosage à la solution précédente (de couleur vert clair) toujours sous contrôle de pH, un précipité vert (échantillon II) a été obtenu à pH= 4,59. Une filtration a été effectuée et le précipité vert a été séparé de la solution incolore.



A : Deuxième dosage de la solution vert clair.

B : Précipité vert obtenu à PH = 4,59.

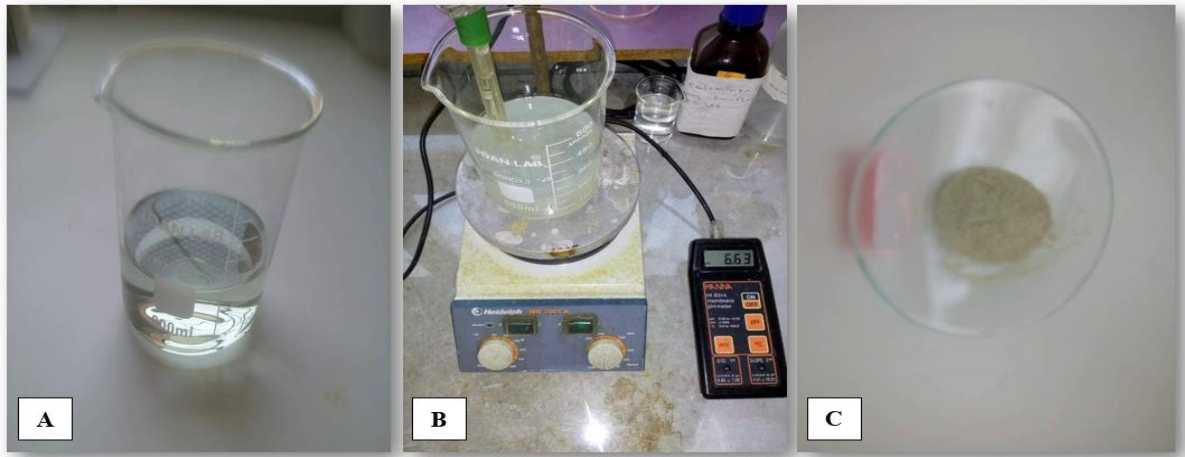
C : Poudre vert après filtration et séchage.

Figure II.5 : Etapes d'obtention de la poudre vert.

- ❖ Le précipité vert a été séché à l'étuve
- ❖ La solution incolore va subir un troisième dosage.

d. Troisième et dernier dosage

Le dosage de la solution incolore a été suivi jusqu'à $\text{pH} = 6,63$ où un précipité vert clair a été obtenu (échantillon III). Le précipité a été séparé de la solution par filtration, lavé et séché.



A : dernier dosage de la solution incolore.

B : Obtention d'un précipité vert clair à $\text{pH} = 6,63$.

C : Poudre vert clair après filtration, lavage et séchage.

Figure II.6 : Etapes d'obtention de la poudre vert clair.

II.3. Méthodes de caractérisations

Pour analyser les échantillons obtenus, différentes techniques de caractérisation ont été systématiquement employées :

- Mesures de densité ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- La spectroscopie ultraviolet-visible (UV) ;
- La diffraction des rayons X (DRX).

a. Mesure de densité

La densité d'un corps est le rapport entre sa masse volumique et la masse volumique d'un corps pris comme référence (eau) dans des conditions de pression et de température préalablement définies [21].

La densité théorique des hydroxydes de fer (II) et de fer (III) est de 3,4 et celle de l'hydroxyde de chrome (III) est de 3,11.

Calcul expérimental :

- Pour les échantillons obtenus après séchage :

$$d_{\text{corps}} = \frac{\rho_{\text{corp}}}{\rho_{\text{références}}}$$

- ✚ La masse de la poudre : soit m_1 la masse du pycnomètre vide et v_1 son volume ;

$$m_1 + m_p = m_2$$

$$m_p = m_2 - m_1$$

- ✚ La masse de l'eau

La masse volumique de l'eau est de 1g/cm^3

$$m_2 + m_{\text{eau}} = m_3$$

$$m_{\text{eau}} = m_3 - m_2$$

- ✚ Le volume de l'eau

On sait que : $\rho_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{v_{\text{eau}}}$

Alors $v_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}}$

- ✚ Le volume de la poudre

$$V_p = V_1 - V_{\text{eau}}$$

b. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voir atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie. Le Principe Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie E_0 sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules [29].

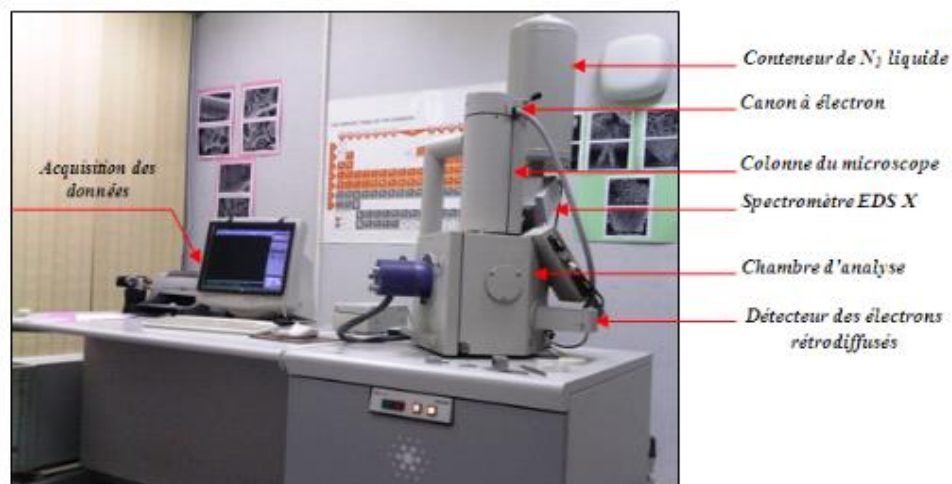


Figure II.7 : Photographie du microscope électronique à balayage (MEB).

c. La spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis) est utilisée pour obtenir les spectres d'absorption d'un composé en solution ou sous forme solide. Cette technique est une spectroscopie d'absorption concernant des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un faisceau lumineux incident d'intensité I_0 en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur I contenant une espèce absorbante [29].



Figure II.8 : Photographie du spectrophotomètre ultraviolet-visible.

d. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive, c'est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature cristalline des matériaux sous forme massive ou en couche mince, elle permet aussi d'identifier la phase cristalline et la taille moyenne des cristallites composant l'échantillon [30].

Résultats et discussion

Ce chapitre sera consacré pour les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

III.1. Mesure de densité

Tableau III.1 : Résultats de mesure de densité.

Echantillon / Densité	Echantillon I	Echantillon II	Echantillon III
$d_{\text{théo}}$	3,4	3,11	3,4
d_{exp}	3,27	2,87	3,19
$\Delta d\%$	13	24	21

Les valeurs de densité expérimentales des échantillons sont proches de leurs valeurs théoriques.

III.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur nos échantillons, et les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.1, III.2 et III.3 à différents agrandissements.

a. Echantillon I (poudre marron)

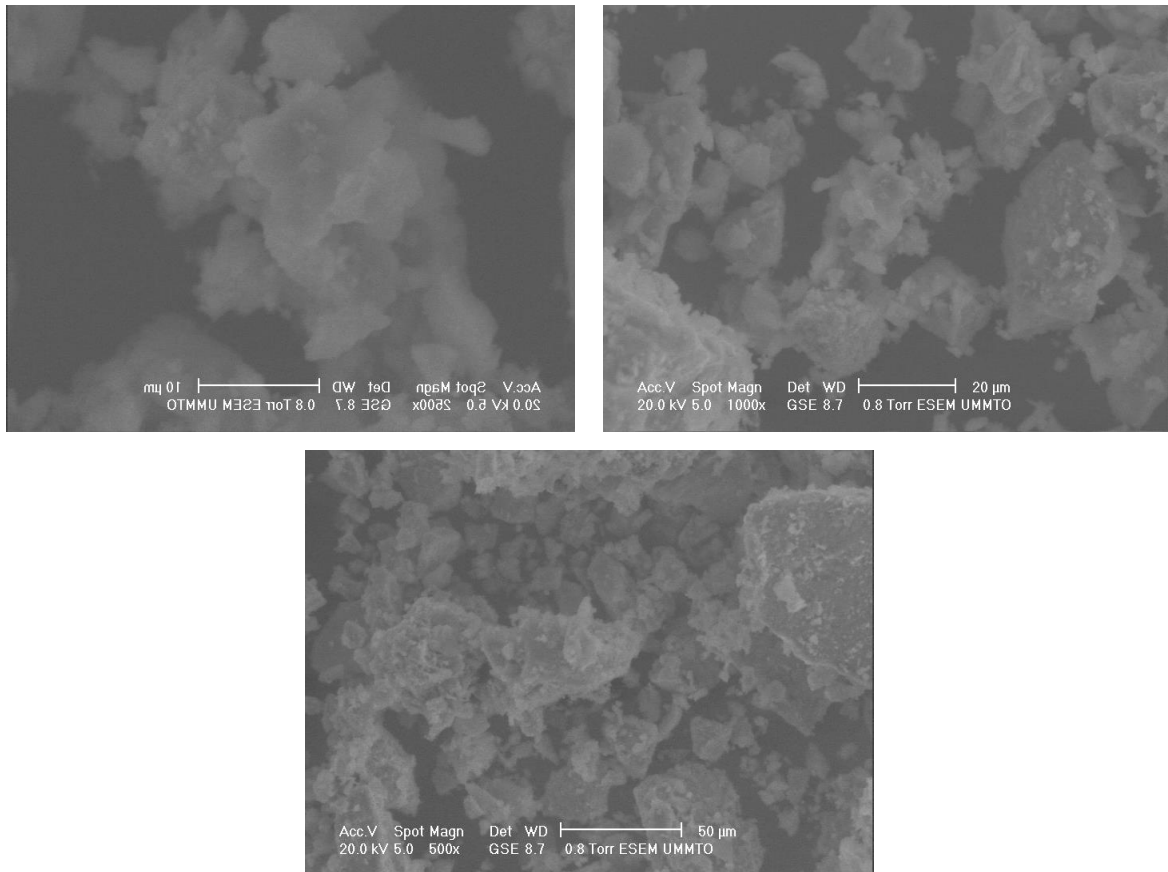


Figure III.1 : Images MEB de l'échantillon I (poudre marron).

La figure III.1 montre que la morphologie de la surface est non-uniforme et amorphe, avec de petits granulés situés à la surface. Une certaine rugosité est également appréciée. Nous considérons que ce comportement morphologique est associé à la combinaison des nano cristallites. Une structure cristalline appropriée est critique pour la croissance cristalline du matériau $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [31].

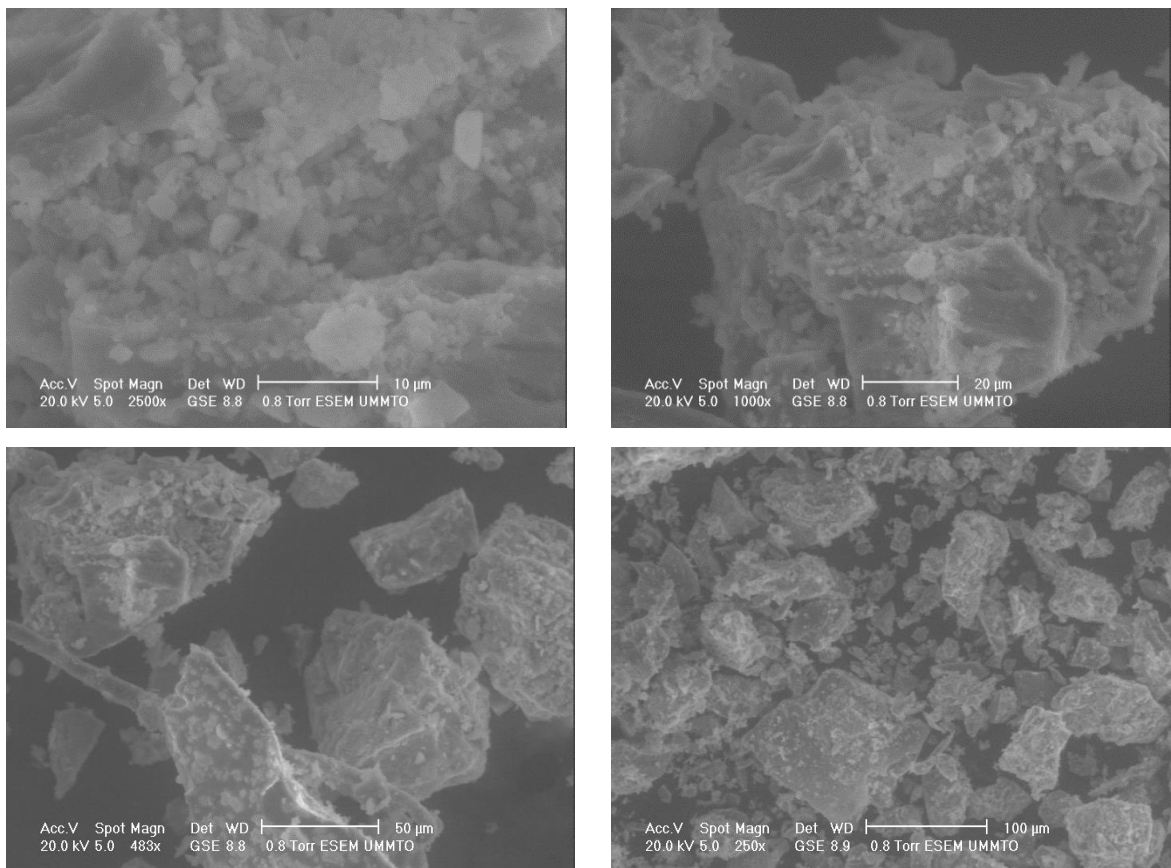
b. Echantillon II (poudre vert)

Figure III.2 : Images MEB de l'échantillon II (poudre vert).

La figure III.2 montre que la micrographie électronique à balayage du matériau est une microsphère mono-dispersées multicouches de diamètre typique d'environ 500 nm [32].

Les microsphères observées sont assimilables à celles de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

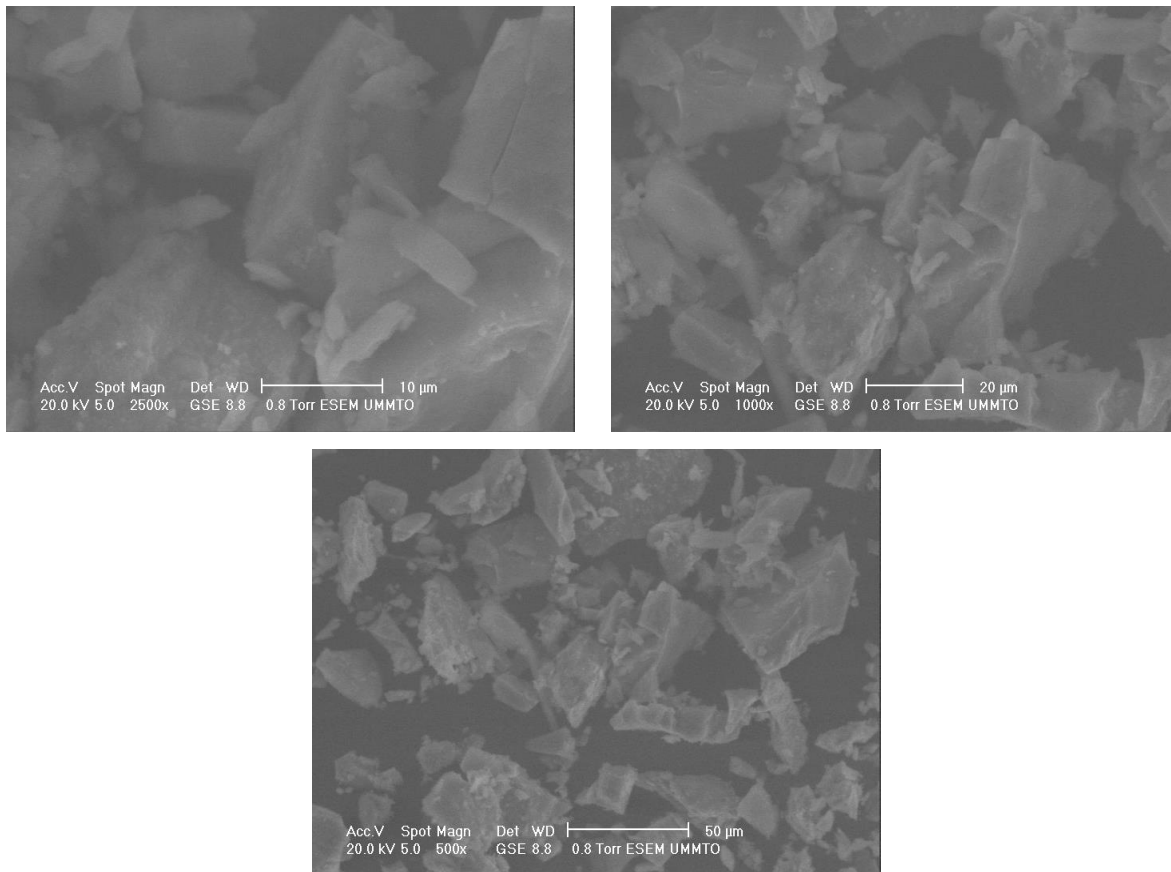
c. Echantillon III (poudre vert clair)

Figure III.3 : Images MEB de l'échantillon III (poudre vert clair).

La microscopie électronique à balayage a impliqué que l'échantillon III avait une morphologie de plaquettes nano triangulaires, fine, semblable à une poudre, solide. Une morphologie de particules agglomérées brisées similaire à celle de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [33].

III.3. La spectroscopie ultraviolet-visible

a. Echantillon I (poudre marron)

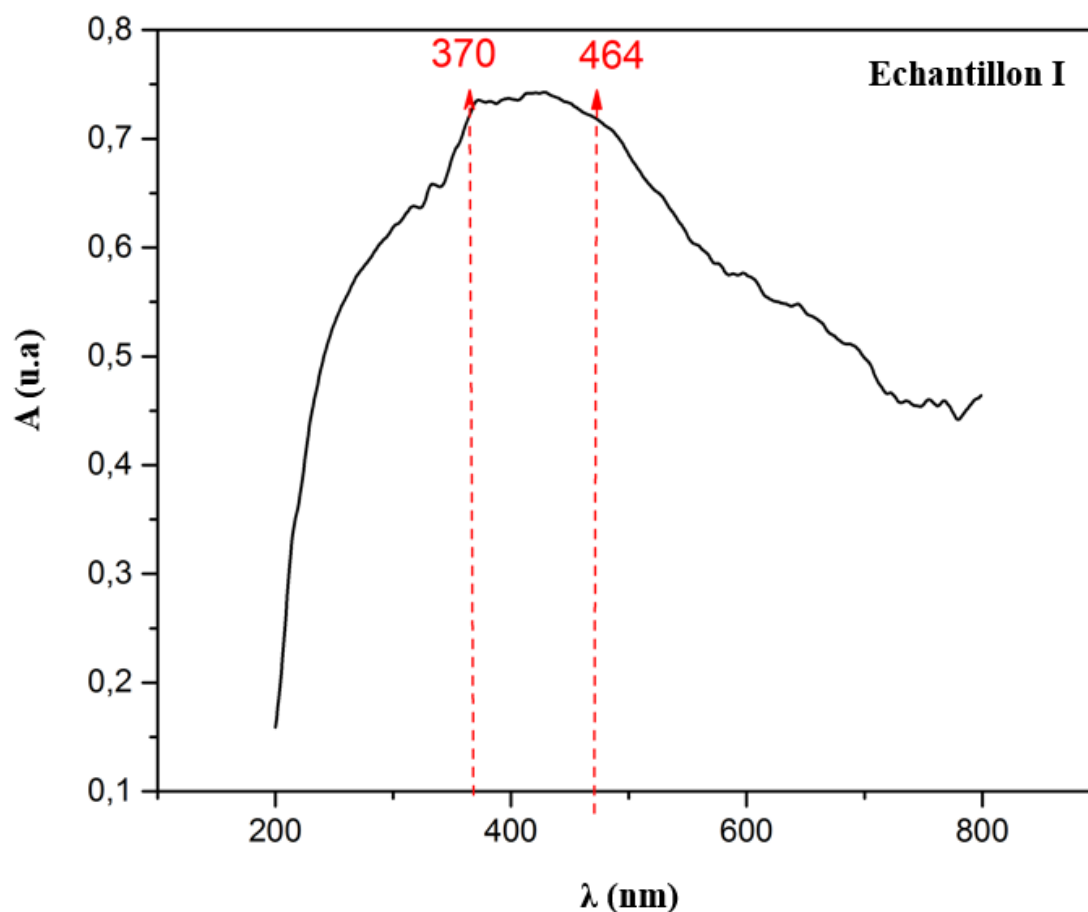


Figure III.4 : Spectre UV visible de l'échantillon I (poudre marron).

Le spectre d'absorption UV visible de l'échantillon I présenté sur la Figure III.4 montre un large pic d'absorption dans l'intervalle compris entre 370 - 464nm. Ce spectre d'absorption est assimilable à la diffusion de la lumière sur les particules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [34].

b. Echantillon II (poudre vert)

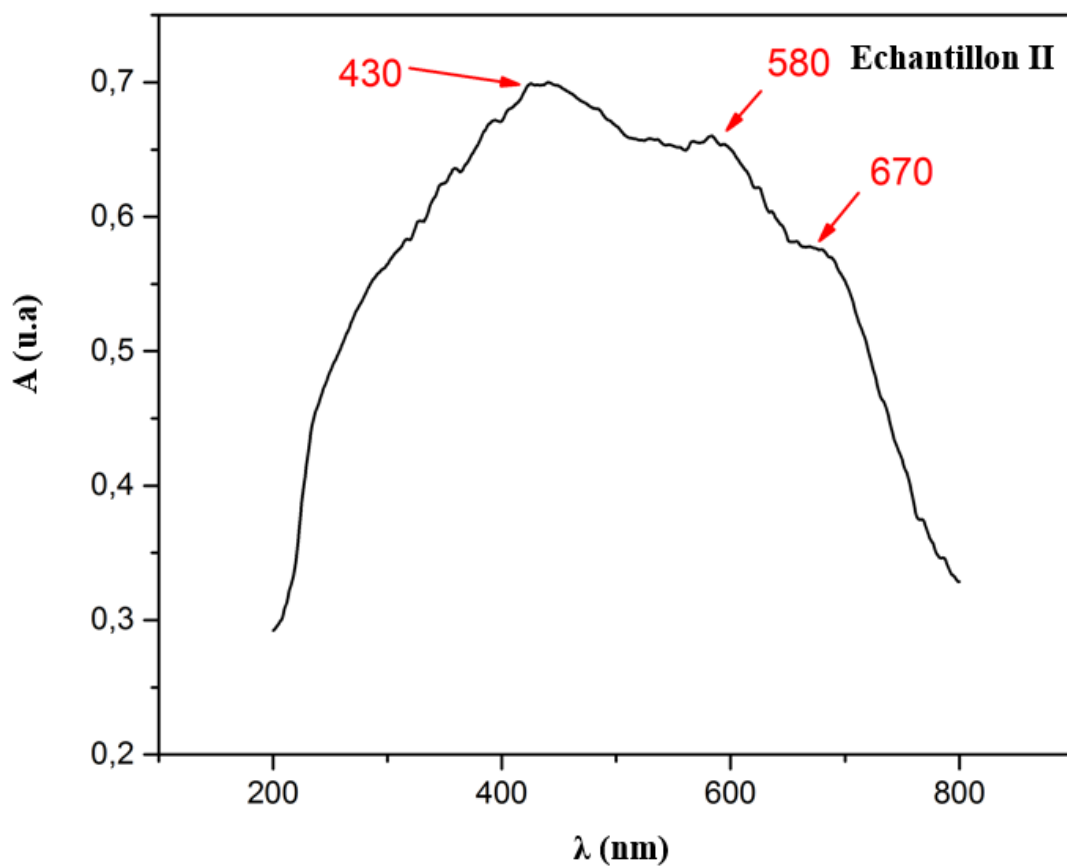


Figure III.5 : Spectre UV visible de l'échantillon II (poudre vert).

Le spectre d'absorption UV visible des microsphères de l'échantillon II montre trois forts pics d'absorption à 430nm, 580nm et 670 nm, qui proviennent très probablement de la transition de l'ion métallique Cr(III) dans le champ cristallin du composé Cr(OH)₃ [32].

c. Echantillon III (poudre vert clair)

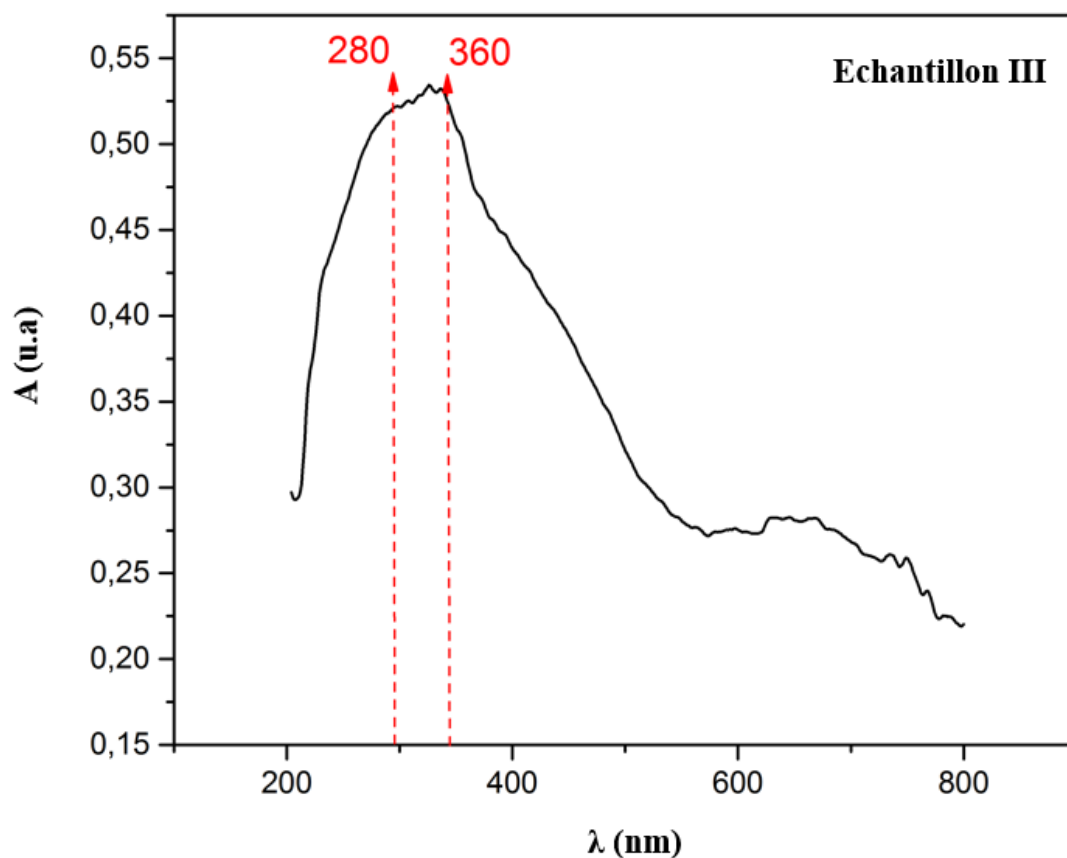


Figure III.6 : Spectre UV visible de l'échantillon III (poudre vert clair).

Le spectre UV visible de l'échantillon III sur la figure III.6 montre une petite bosse à 326 nm qui confirme la présence d'ions Fe^{2+} et que l'échantillon correspond au composé $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [33].

III.4. La diffraction des rayons X (DRX)

a. Echantillon I (poudre marron) **

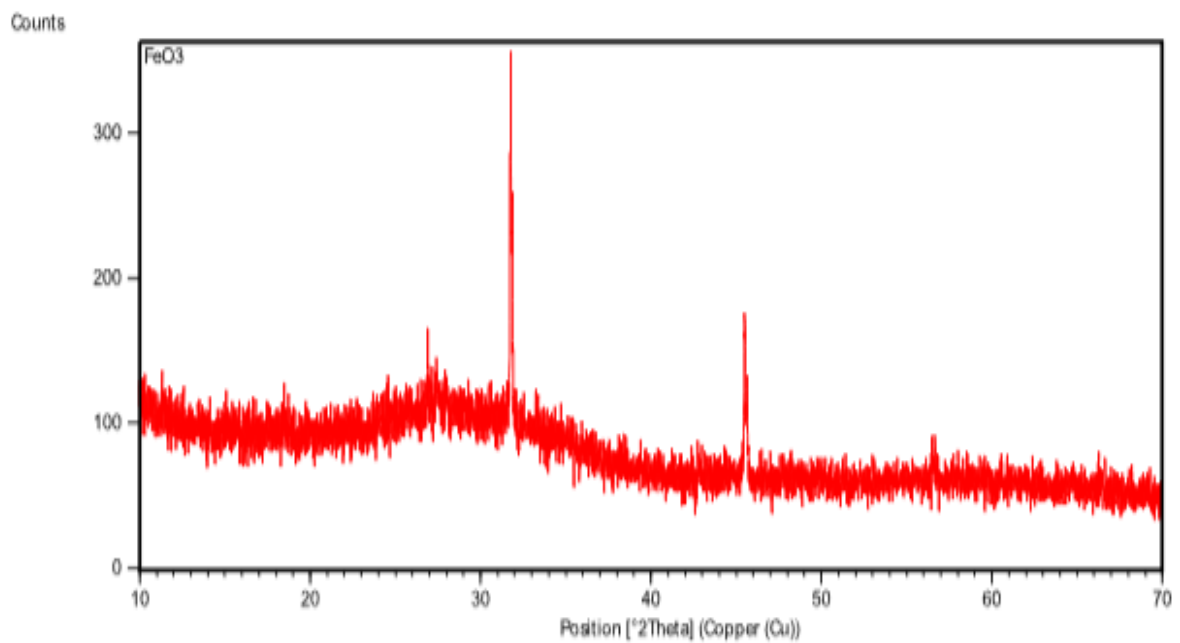


Figure III.7 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon I (poudre marron).

Le spectre de diffraction obtenu présente deux forts pics très bien définies ou le plus intense est à $2\theta = 32$.

b. Echantillon II (poudre vert)

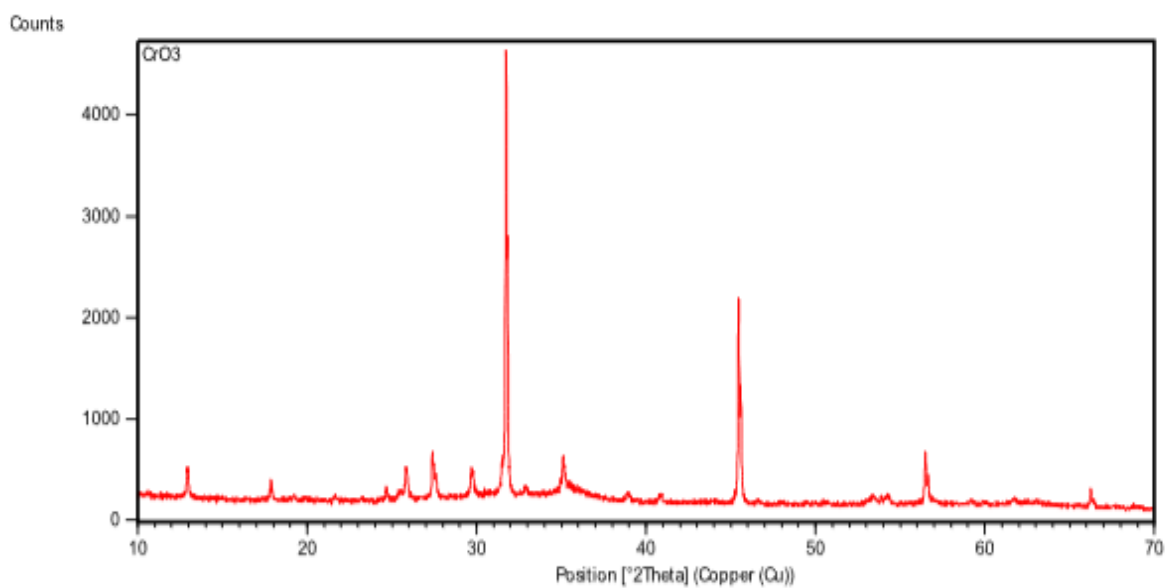


Figure III.8 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon II (poudre vert).

Le spectre de diffraction présente une série de pics très bien définies à $2\theta = 32$ et 45 , avec des bandes de diffraction très larges.

c. Echantillon III (poudre vert clair)

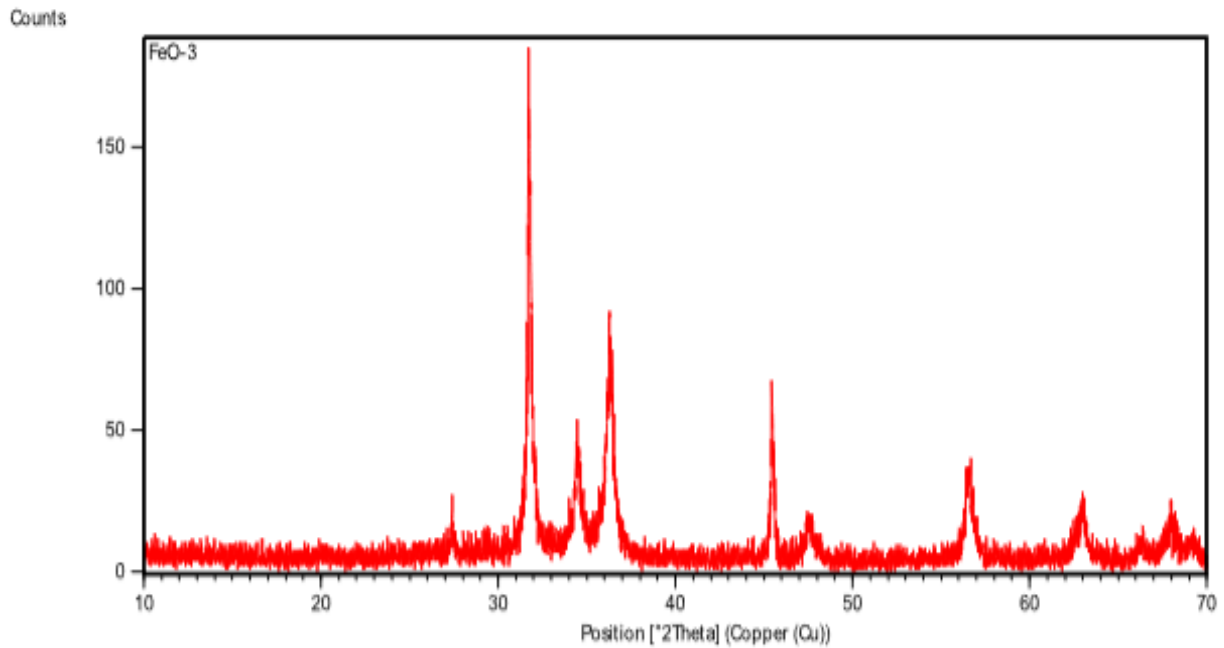


Figure III.9 : Diffractogramme de rayons X de l'échantillon III (poudre vert clair).

Le profil DRX montre plusieurs signaux bien définies aux 2θ (32, 36 et 45).

**Les diffractogrammes nous ont été envoyé sous forme de 'capture d'écran' par le laboratoire qui a réalisé les analyses des échantillons. De se fait nous n'avons pas pu indexer les pics de diffraction

L'objectif principal de notre étude est la valorisation en récupérant des poudres d'hydroxydes de fer (II), fer (III) et d'hydroxyde de chrome (III) utilisés dans plusieurs domaines.

Les hydroxydes métalliques ont été isolés par précipitation, méthode chimique simple, moins coûteuse et facile à mettre en œuvre. Le séchage des précipités a été effectué dans une étuve.

Les poudres obtenues ont été analysées par différentes techniques, tel que la mesure de densité, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie ultraviolet-visible et la diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- Les valeurs respectives de densité des poudres des hydroxydes de fer (II), fer (III) et de chrome (III) (3,19 ; 3,27 ; 2,87) sont proches de leurs valeurs théoriques (3,4 ; 3,4 ; 3,11).
- L'observation au MEB à montrer que les structures de nos échantillons sont non uniformes, distribuées aléatoirement et amorphes.
- Les bandes d'adsorption observées dans le domaine UV visible ont confirmés la présence des particules de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- Les analyses par DRX révèlent des pics spécifiques très bien définis.

En perspective à court terme, d'autres tests sont envisagés, notamment la spectroscopie infrarouge pour montrer la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et la détermination des fonctions chimiques présentes dans les matériaux.

- [1] <https://dechets.picardie.fr/spip.php?rubrique51>.
- [2] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/eaux-industrielles-42438210/caracteristiques-et-traitements-des-boues-d-epuration-g1450/>
- [3] https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/Guide-Boues-v1__3-Introduction-Generale.pdf.
- [4] SU. M, KONG. L, LIAO. C, CHEN. D, SHIH. K. 2019. « Stabilization of cadmium in industrial sludge-Generation of crystalline products ». *Industrial and Municipal Sludge*, 503–524.
- [5] GALVEZ-CLOUTIER. R, LEFRANCOIS. P. J. 2005. « Les sols contaminés par des métaux lourds : Distribution géochimique et techniques de restauration ». *Vecteur environnement*, 38(3), 30.
- [6] SHANKER. A, CERVANTES. C, LOZATAVERA. H, AVUDAINAYAGAM. S. 2005. « Chromium toxicity in plants ». *Environment international*, 31 (5), 739-753.
- [7] VERGER Louisiane. 2015. « Les oxydes de chrome dans les pigments et les décors de porcelaine ». Thèse doctorat : physique et Chimie des matériaux : Université Pierre et Marie Curie, France.
- [8] CHEBALLAH Karima. 2017. « Récupération de chrome hexavalent par de nouveaux chimiques ». Thèse Doctorat : Chimie des matériaux et de l'environnement : Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.
- [9] GLINKA N. 1940. *Chimie Général*. 20e édition. Moscou : MIR.
- [10] SHAOBO Shen. 2002. « Enlèvement et récupération du chrome (III) des boues de tannerie ». Thèse Doctorat : Chimie physique : Université de Québec INRS, Canada.
- [11] MASSOUD Toni. 2012. « Nanostructure et propriétés électroniques locales des couches passives sur nickel et acier inoxydable ». Thèse Doctorat : Chimie physique et chimie analytique : Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, France.
- [12] PERMATASARI. T. W, WIJAYA. H. W, TAUFIK. A, WAYAN DASNA. I. 2021. « The effect of addition Ni^{2+} to Cr_2O_3 and its potential characterization as anode potassium ion battery ». *Journal of physics : Conference Series*, 1811(1), 012032.

- [13] https://www.andra.fr/sites/default/files/2017-12/236_0.pdf
- [14] TAGHIZADEH. S. M, BERENJIAN. A, ZARE. M, EBERAHIMINEZHED. A. 2020. « New perspectives on Iron-Based nanostructure ». Processes, 8(9), 1128.
- [15] <https://fr1.warbletoncouncil.org/hidroxi-do-hierro-iii-9664#menu-3>
- [16] CUDENNEC. Y, LECERF. A. 2003. « Etude des mécanismes de formation des oxyhydroxydes de fer ; hypothèse de transformations topotactiques ». Comptes Rendus Chimie, 6(4), 437-444.
- [17] PUECH Laurent. 2009. « Elaboration et caractérisation de couches minces de magnétite pour des applications microbolométriques ». Thèse Doctorat : Sciences et génie des matériaux : Université Toulouse III- Paul Sabatier, France.
- [18] BAZINE Abedlmadjid. 2017. « Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE : α -Fe₂O₃) aux propriétés photocatalytiques ». Thèse Doctorat : Métallurgie : Université Frères Mentouri-Constantine, Algérie.
- [19] EL MENDILI Yassine. 2011. « Etude des propriétés structurales et magnétiques de nanoparticules de maghémite dispersés dans une matrice de silice ». Thèse Doctorat : Physique : Université du Maine, France.
- [20] LAKHEL Rihab. 2016. « Nouveaux procédé d'élaboration de micro et nanoparticules d'oxyde de fer en voie sèche : Caractérisation, Etude de procédé et proposition d'un mécanisme réactionnel ». Thèse Doctorat : Génie des procédés et de l'environnement : INP Toulouse, France.
- [21] VALOUR Arnaud. 2017. « Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et de couche mince : Caractérisation du type de semi-conductivité ». Thèse de doctorat : chimie : Université de rennes 1, France.
- [22] MADOUÏ Nadia. 2017. « Synthèse et caractérisation d'oxydes par précipitation des sels précurseurs ». Thèse Doctorat : Chimie des matériaux : Université Mohamed Khider – Biskra, Algérie.
- [23] DJEBBAR Tassadit. 2013. « Elaboration électrochimique d'un revêtement en CuZn pour la protection de l'acier et son comportement à la corrosion ». Thèse de doctorat : Physique et Chimie des Matériaux : Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.

[24] TALIDI Abdellah. 2006. « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ». Thèse doctorat : chimie : Université Mohammed V, Rabat, Maroc.

[25] <http://hmf.enseiht.fr/travaux/bei/beiere/content/elimination-du-chrome>

[26] BELATTAR Sara. 2009. « Réactivités thermiques et photochimiques du fer en solution aqueuse vis-à-vis de molécules organiques en phase homogène et hétérogène ». Thèse doctorat : Chimie : Université Mentouri Constantine, Algérie.

[27] <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/chimie-fer-tombe-masque-565/page/2/>

[28] http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/chimie/01/04-Chimie_descriptive/co/module_04-Chimie_descriptive_10.html

[29] TRUFFAULT Laurianne. 2010. « Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cérium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires ». Thèse Doctorat : Science des matériaux : Université d'Orléans, France.

[30] KEROUR Ahlem. 2018. « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photo catalytique ». Thèse doctorat : Nanomatériaux : Constantine, Algérie.

[31] CARRASCO. G. F, PORTILLO. M. C, SANTIAGO. A. C, DIAZ. A. R, MORA-RAMIREZ. M. A, MORENO. O. P. 2021. « Morphological and structural analysis of the Fe(OH)₃ and CuS transitions to Fe₂O₃ and CuO ». *Optik*, 243, 167377.

[32] XU. H, LOU. T, LI. Y. 2004. « Synthesis and characterize of trivalent chromium Cr(OH)₃ and Cr₂O₃ microspheres ». *Inorganic Chemistry Communications*, 7(5), 666–668.

[33] PARVEEN. M. F, UMAPATHY. S, DHANALAKSHMI. V, ANBARASAN. R. 2010. « Synthesis and characterizations of nanosized iron (II) hydroxide and iron (II) hydroxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposite ». *Journal of Applied Polymer Science*, n/a–n/a.

[34] KORTE. D, BRUZZONITI. M. C, SARZANINI. C, FRANKO. M. 2011. « Influence of Foreign Ions on Determination of Ionic Ag in Water by Formation of Nanoparticles in a FIA-TLS System ». *Analytical Letters*, 44(18), 2901–2910.

Bilan économique

Produit utilisés	Poudres Obtenus
10g de boue	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 0,33g Résidu (3,3%) ; ▪ 5,6g Fe(OH)₃ (55%) ; ▪ 0,22g Cr(OH)₃ (2,2%) ; ▪ 1,03g Fe(OH)₂ (10,3%).
400ml d'eau régale <ul style="list-style-type: none"> • 266,6ml d'acide chlorhydrique ; • 133,3ml d'acide nitrique. 	
72,86ml d'hydroxyde de sodium	

Prix des produits utilisés

Produits	Prix (DA)	
Acide chlorhydrique	1980 (1L)	527,86 (266,6ml)
Acide nitrique	15822,19 (1L)	2109,09 (133,3ml)
Hydroxyde de sodium	912,48 (1kg)	60,41 (66,2ml)

Au total nous avons constaté d'après notre recherche que les couts de revient pour extraire ces poudres sont beaucoup moins importante que leur prix d'achat de l'étranger.

Cela va non seulement réduire la pollution (protection de l'environnement) mais surtout enrichir les caisses de l'état, et réduire la dépendance économique de notre pays.