

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

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
LABORATOIRE MATERIAUX, REVETEMENT ET ENVIRONNEMENT (L.M.R.E)
Faculté Des Sciences de L'ingenieur

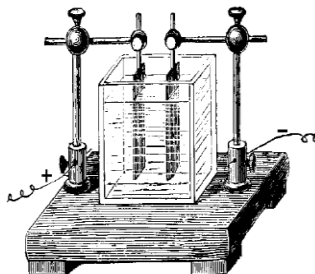


MEMOIRE DE MAGISTERE GENIE DES PROCEDES
Présenté Par

Sid-Ali BENAMANE

**RECUPERATION DU CHROME DES REJETS
DE BAINS DE TANNAGE
PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE**

Directeur de mémoire :
Mr K.LOUHAB



Soutenu publiquement le : **28 avril 2011**

Devant le jury composé de :

Mr . HACHEMI	Messaoud	Président	(professeur à l'UMBB)
Mr .CHITROUB	Mohamed	Examineur	(professeur à l'ENP)
Mr. HAMADI	Mohamed	Examineur	(professeur à l'UMBB)
Mr. LOUHAB	Krim	Directeur de mémoire	(professeur à l'UMBB)

2010-2011

Résumé

Dans le but de protéger l'environnement, nous devons trouver des solutions pour l'élimination de substances polluantes telles que le chrome rejeté par l'industrie de la tannerie. C'est dans ce cadre que notre travail a adopté deux méthodes électrochimiques, dont le but à réaliser cet objectif.

L'objectif de ce travail est d'adapter dans des domaines applicables à l'échelle industrielle, les paramètres qui influencent l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) tels que la quantité d'électricité, la concentration du chrome trivalent, la température et le pH du milieu réactionnel.

Le deuxième travail est consacré toujours dans le même cadre de traitement électrochimique, dont son but est de réaliser des dépôts électrolytiques du chrome métallique sur une surface en acier XC48 par la réduction électrochimique du Cr(III) en Cr, en exploitant toujours les paramètres qui peuvent influencer la réduction du chrome d'où l'amélioration du rendement chimique et faradique.

Mots clés : Oxydation électrochimique, chrome (III), chrome (VI), rendement chimique, rendement faradique / électrodéposition, réduction électrochimique, dépôt électrolytique, dépôt cathodique

ملخص

في إطار حماية البيئة يتوجب علينا إيجاد حلول فيما يخص التخلص من المواد الملوثة كالكروم المطروح من طرف مصاريف مياه مؤسسات صناعة الجلود. في هذا الإطار تم اعتماد في عملنا على طريقتين بالكيمياء الكهربائية, من أجل تحقيق هذا الهدف.

هدف هذا العمل هو تكييف في الميادين الصناعية لعوامل قد تؤثر في أكسدة الكروم ($3+$) إلى كروم ($6+$) مثل كمية الكهرباء المستعملة, تركيز المحلول بالكروم الثلاثي, درجة الحرارة و درجة حموضة الوسط التفاعلي. العمل التجريبي الثاني ينصب دائما في نفس إطار المعالجة بالكيمياء الكهربائية, حيث أن الهدف هنا هو تحقيق رواسب منحلة بالكهرباء لمادة الكروم المعدني على سطح سند من فولاذ و هذا بالإرجاع الكهروكيميائي للكروم ($3+$) إلى كروم معدني, باستغلال العوامل المؤثرة في ظاهرة إرجاع الكروم بالتالي تحسين قيمة المردود الكيميائي والكهربائي.

الكلمات الجوهرية : الأكسدة الكهروكيميائية, كروم ($3+$), كروم ($6+$), المردود الكيميائي, المردود الكهربائي/الترسيب الكهربائي, الإرجاع الكهروكيميائي, الرواسب المنحلة كهربائيا, الرواسب المهبطية

Abstract

In goal to protect environment; we must find a solution to removal of polluting substances such as the chromium rejected by the industry of the tannery. It is within this framework that our work adopted two methods electrochemical, of which the goal to carry out this objective.

The objective of this work is to adapt; in industrial domain, the parameters that influence the electrochemical oxidation of Cr(III) in Cr(VI) such as the quantity of electricity, the concentration of the trivalent chromium, the temperature and pH of reactional medium.

The second work is always devoted within the same framework of electrochemical treatment, of which its goal is to carry out deposits electrolytic of metal chromium on a steel XC48 surface by the electrochemical reduction of Cr (III) in Cr, by always exploiting the parameters which can influence the reduction of chromium from where improvement of the chemical and faradic output.

Key words : Electrochemical oxidation , chromium (III) , chromium(VI) , chemical yield , faradic yield/ electrodeposition, electrochemical reduction , electrolytic deposit , cathodic deposit



Remerciements

Ce mémoire représente un travail effectué au laboratoire des Matériaux, Revêtement et environnement (L.M.R.E) durant les années universitaires 2003 à 2005 à la faculté de sciences de l'ingénieur à Boumerdès. Je tiens à remercier le professeur **A.SERIER**, chef de ce laboratoire, de m'y avoir accueilli, ainsi que ses laborantins et ingénieurs.

J'ai bénéficié pendant deux ans de l'encadrement constant et attentif de monsieur le professeur **K.LOUHAB**, directeur de la thèse qui a su me conseiller et orienter mes efforts jusqu'au bout. Ce « coaching » a été déterminant pour maintenir constamment ma motivation dont je lui exprime ma gratitude.

Je remercie beaucoup Monsieur le professeur **M. HACHEMI** qui est venu présider le jury lors de la soutenance de cet mémoire ainsi que le professeur **M.HAMADI**. Je remercie également le professeur **M .CHITROUB** d'être intéressé à ce travail et de m'avoir accepter d'assister comme membres de jury. J'ai été aussi sensible aux encouragements de chacun des membres de ce jury.

Je n'oublie pas de remercier monsieur **M. SAI**, qui m'a aidé à résoudre les petites difficultés inhérentes à tout montage expérimental et informatique.

Je salue également toute l'équipe de loin ou de près pour le soutien logistique qu'elle m'a offert, ainsi que les discussions toujours enrichissantes.

Enfin, à l'âme pure de **ma mère** et **mon père** et toute la famille dont le soutien de chaque instant ont su me donner la force et l'encouragement de terminer ce travail et d'aller jusqu'au bout.



Liste des figures	Page
Figure II.1 .1 : ddp interfaciale.....	15
Figure II.1 .2 : ddp entre deux électrodes.....	16
Figure II.1 .3 : tension relative d'électrode.....	16
Figure II .1.4 : Schéma de principe d'une électrode à dihydrogène.....	17
Figure II .1.5 : Schéma de principe d'une électrode au calomel.....	18
Figure II.2. 6: Schéma de fonctionnement d'une chaîne électrochimique - cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge.....	21
Figure II .2.7 : Caractéristiques stationnaires pour une cellule d'électrolyse ou un accumulateur en charge.....	22
Figure II.3.8 : Exemples de tension mixte à l'abandon définie selon $I_1 + I_2 = 0$	25
Figure II .3.10 : Dépôt électrochimique d'un métal favorable du point de vue thermodynamique.....	28
Figure II .3.11 : Dépôt électrochimique d'un métal défavorable du point de vue thermodynamique.....	29
Figure IV.1A: Evolution de rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. En fonction du temps. Influence de l'intensité du courant $C_i = 1575$ mg/l.....	49
Figure IV.1B: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI en fonction du temps. Influence de l'intensité du courant $C_i = 1575$ mg/l	50
Figure IV.1C: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence de l'intensité de courant $C_i = 1636$ mg/l.....	51
Figure IV.1D: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI. Influence de l'intensité de courant $C_i = 1636$ mg/l.....	51
Figure IV.2A: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence du temps $C_i = 1575$ mg/l.....	53
Figure IV.2B: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI. Influence du temps $C_i = 1575$ mg/l.....	54
Figure IV.2C: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence du temps $C_i = 1636$ mg/l.....	54
Figure IV.2D: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI en fonction du temps. Influence de l'intensité du courant $C_i = 1636$ mg/l.....	55
Figure IV.3A: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence de la concentration initiale en Chrome pendant 240 Min.....	57
Figure IV.3B: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI. Influence de la concentration initiale en Chrome pendant 240 Min.....	58
Figure IV.3C: Evolution du rendement chimique en fonction de l'intensité du courant. Effet de concentration initiale en chrome.....	58
Figure IV.3D: Evolution du rendement faradique en fonction de l'intensité du courant. Effet de concentration initiale en chrome.....	59
Figure IV.4A: Evolution du rendement chimique et faradique du dépôt Anodique du chrome VI. Influence de la température $C_i = 2050$ mg/l.....	61
Figure IV.5A: Evolution du rendement chimique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes.....	62
Figure IV.5B: Evolution du rendement faradique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes.....	63
Figure IV.5C: Evolution du rendement chimique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes.....	64
Figure IV.5D: Evolution du rendement faradique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes.....	65
Figure V.1 : Principe du dépôt électrolytique.....	67

Figure V.2 Observations en microscopie électronique à balayage de la surface de l'acier XC48.....	69
Figure V.1A: Evolution du rendement en fonction de temps. Effet de la densité du courant $C_i = 9027 \text{ mg/l}$	72
Figure V.1B: Evolution du rendement en fonction de la concentration en chrome pendant 30 minutes à 22°C . Effet de la densité du courant.....	73
Figure V.1C: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 9027 mg/l pendant 30 minutes à 22°C	74
Figure V.1D: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 9027 mg/l pendant 60 minutes à 22°C	74
Figure V.1E: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 9027 mg/l pendant 90 minutes à 22°C	75
Figure V.1F: Evolution du rendement en fonction de la densité de courant d'une solution de concentration $C_i = 7800 \text{ mg/l}$ à 50°C	76
Figure V.1G: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 7800 mg/l pendant 30 minutes à 50°C	77
Figure V.1H: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 7800 mg/l pendant 30 minutes à 50°C	77
Figure V.1I: Evolution du rendement en fonction de la densité de courant d'une solution de concentration $C_i = 6330 \text{ mg/l}$ à 50°C	78
Figure V.1J: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 6330 mg/l pendant 30 minutes à 50°C	79
Figure V.1K: Evolution du rendement en fonction de la densité de courant d'une solution de concentration $C_i = 2120 \text{ mg/l}$ à 22°C	80
Figure V.1L: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de faible concentration 2120 mg/l pendant 30 minutes à 22°C	81
Figure V.1M: Courbe chronopotentiométrique d'une électrode en acier XC48 dans un électrolyte de faible concentration 2120 mg/l pendant 30 minutes à 22°C	81
Figure V.2A: Evolution du rendement en fonction de la température du milieu d'une solution de concentration $C_i = 2120 \text{ mg/l}$	82
Figure V.2B: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant $0,1 \text{ A/cm}^2$ à différentes températures sur une électrode en acier XC48 en électrolyte faible concentration 2120 mg/l pendant 20 minutes.....	83

Figure V.2C : Dépôts obtenus à 70°C pour densité de courant de 0,1 A/cm ² pendant 20 minutes sur acier XC48.....	84
Figure V.2D : Dépôts obtenus à 60°C pour densité de courant de 0,1 A/cm ² , pendant 20 minutes sur acier XC48.....	84
Figure V.2E : Dépôts obtenus à 50°C pour densité de courant de 0,1 A/cm ² Pendant 20 minutes sur acier XC48.....	85
Figure V.2F : Dépôts obtenus à 80°C pour densité de courant de 0,4 A/cm ² Pendant 20 minutes sur acier XC48.....	85
Figure V.3A: Evolution du rendement de dépôt en fonction de la concentration initiale en chrome pendant 30 minutes à 50 °C.....	86
Figure V.3B: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant -0.2 A/cm ² de deux solutions à différentes concentration à 50°C.....	87
Figure V.3C: Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale de la solution en chrome pendant 30 minutes à 22 °C.....	88
Figure V.3D: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant -0.3 A/cm ² de deux solutions à différentes concentration à 22°C.....	88
Figure V.3E: Influence de la concentration initiale en chrome sur le rendement en fonction de la densité du courant Appliquée pendant 30 minutes à 50 °C.....	89
Figure V.4A : Evolution du rendement en fonction de temps de balayage d'une électrolyte à concentration Initiale. C _i = 2120 mg/l à 20 °C.....	90
Figure V.4B: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant 0.4 A/cm ² d'une solution à concentration initiale 2120 mg/l à 22°C	91
Figure V.4B' : Courbe chronopotentiométrique à densité de courant 0.4 A/cm ² d'une solution à concentration initiale 2120 mg/l à 22°C.....	91
Figure V.4C: Evolution du rendement de la réduction en fonction de la durée de balayage par une Densité de courant -0.1A/cm ² d'une solution Concentrée de C _i = 9027 mg/l à 22 °C.....	92
Figure V.4D: Courbes chronopotentiométriques du dépôt cathodique du chrome sur acier XC48 d'un électrolyte de concentration 9027 mg/l à 22 °C à plusieurs durées par -0.1 A/cm ²	93
Figure V.4D: Courbe chronopotentiométrique d'une électrode en acier XC48 dans une solution à concentration Initiale en chrome C _i = 9027mg/l à 22 °C.....	93
Figure V.5A: Courbe chronopotentiométrique du dépôt Électrolytique du chrome sur une électrode de Zinc à 70 °C.....	94
Figure V.5B : Dépôts obtenus à 70°C pour densité de courant de 0,1 A/cm ² , pendant 20 minutes sur électrode de Zinc.....	95

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Forme des métaux dans les eaux	5
Tableau 1.2 : Normes de rejet des métaux dans les eaux industriels.....	6
Tableau 1.3 : Teneur limite des métaux lourds dans l'eau potable.....	6
Tableau 1.4 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome.....	7
Tableau IV.1 : Caractéristiques des électrodes utilisées.....	46



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
-----------------------------------	-----------

CHAPITRE I : LES METAUX LOURDS

I.1 Introduction.....	03
I.2 Définition des métaux lourds.....	03
I.2.1 Les Sources de pollution par les métaux lourds.....	03
I.2.1.1 Sources naturelles.....	03
I.2.1.2 Les activités humaines.....	03
I.2.2 Forme des métaux lourds dans les eaux	04
I.2.3 Normes de rejet des métaux lourds	05
I.3 Pollution des eaux par le Chrome.....	06
I.3.1 Origines du Chrome.....	07
I.3.1.1 Propriétés physiques et chimiques du Chrome.....	07
I.3.1.2 Sources de contamination par le Chrome.....	08
I.3.2 Devenir du Chrome	08
I.3.2.1 Dans les sols.....	08
I.3.2.2 Dans les eaux	08
I.3.2.3 Dans l'atmosphère.....	09
I.3.3 Effets biologiques du Chrome.....	09
I.3.3.1 Effet du Chrome sur l'homme.....	09
I.3.3.2 Effet du Chrome sur les organismes	
Vivants aquatiques	10
I.3.3.3 Effet du Chrome sur le sol et les végétaux.....	10
I .4. Les méthodes de récupération du Chrome.....	10
I.4.1 Les méthodes classiques	10
I.4.1.1 La précipitation coagulation.....	10
I.4.1.2 L'osmose inverse.....	11
I. 4.1.3 Echange d'ions	11
I.4.1.4 Evaporation.....	12
I.4.1.5 Congélation	12
I. 4.2 Les méthodes électrochimiques	12
I.4.2.1 L'électrolyse	12
I.4.2.2 L'électrodialyse.....	12
I.4.3 Adsorption	13
I.4.4 Conclusion	14

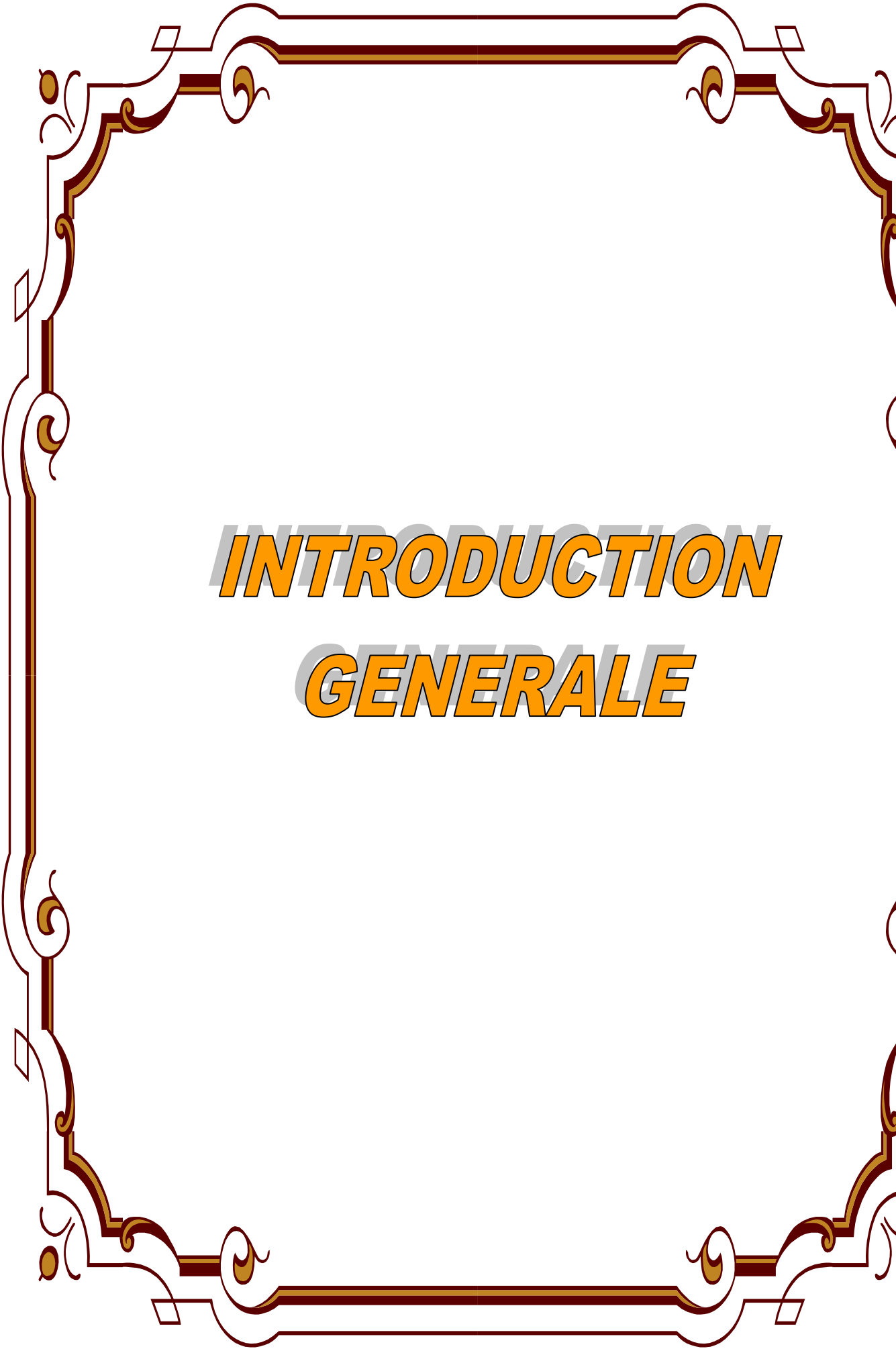
CHAPITRE II: NOTIONS ELEMENTAIRES SUR LES CELLULES ELECTROCHIMIQUES

II.1- Électrode, tension d'électrode, tension d'équilibre	
II.1.1- Electrode.....	15
II.1.1.1- Système électrochimique.....	15
II.1.1.2- Électrode.....	15
II.1.2- Tension d'électrode.....	15
II.1.2.1- ddp interfaciale.....	15
II.1.2.2- Tension d'électrode.....	16
II.1.2.3- Électrode de référence.....	17
II.1.2.4- Tension d'électrode à l'abandon.....	18
II.1.3- Tension d'équilibre.....	19
II.1.3.1- Equilibre électrochimique.....	19
II.1.3.2- Loi de Nernst.....	20
II.2- Cellule d'électrolyse, accumulateur en charge.....	21
II.2.1- Définition.....	21
II.2.2- Polarités, polarisations des électrodes.....	21
II.2.3- Caractéristiques I, E des électrodes et caractéristique I, U de la chaîne.....	21
II.2.4- ddp aux bornes.....	21
II.3 - Réaction électrochimique.....	22
II.3.1- Introduction.....	22
II.3.2- Définitions.....	23
II.3.2.1- Polarisation d'électrode.....	23
II.3.2.2- Surtension relative à une réaction d'électrode.....	23
II.3.3- Description de l'interface électrode / électrolyte.....	24
II.3.3.1- Liste des espèces chimiques présentes à l'interface.....	24
II.3.4- Prévion des réactions spontanées à la surface d'une électrode à $I = 0$	
Tension mixte d'abandon.....	24
II.3.4.1- Prévion thermodynamique.....	24
II.3.4.2- Influence de la cinétique des réactions d'électrode.....	25
II.3.4.3- Évolution temporelle d'une tension mixte.....	25
II.3.4.4- Exemples de tension mixte.....	25
II.3.4.4.1- Corrosion électrochimique.....	25
II.3.4.4.2- Cémentation électrochimique.....	27
II.3.4.4.3- Dépôt "electroless".....	27
II.3.5- Exemples de compétition entre réactions électrochimiques.....	27
II.3.5.1- Dépôt d'un métal et formation de H_2	27
II.4 - Coulométrie, énergie électrochimique.....	30
II.4.1- Relation quantité de matière, quantité d'électricité.....	30
II.4.1.1- Quantité d'électricité.....	30
II.4.1.2- Quantité de matière produite ou consommée électrochimiquement.....	30
II.4.1.2.1- Réaction électrochimique unique.....	30
II.4.1.2.2- Réactions électrochimiques simultanées.....	30
II.4.1.3- Expressions équivalentes de la quantité de matière.....	31
II.4.1.4- Rendement faradique d'une électrolyse.....	31
II.4.1.5- Quantité d'électricité nécessaire pour une électrolyse.....	32
II.4.1.6- Rendement faradique de décharge d'un générateur électrochimique.....	32
II.4.2- Relation quantité de matière, quantité d'énergie électrique.....	33

II.4.2.1- Quantité d'énergie électrique.....	33
II.4.2.2- Quantité d'énergie électrique minimale pour une électrolyse.....	33
II.4.2.3- Quantité d'énergie électrique nécessaire pour une électrolyse.....	34
 CHAPITRE III: CHROME ET CHROMAGE	
III.1- Chrome et chromage.....	35
III.1.1 -Propriétés du chrome.....	35
III.1.1.1 -Constantes physiques du chrome.....	35
III.1.1.2 -Propriétés électrochimiques.....	35
III.1.2 -Propriétés chimiques des dépôts du chrome.....	36
III.1.3 -Chromage.....	36
III.2- Chromage avec électrolyte au chrome hexavalent.....	37
III.2.1 -Généralités.....	37
III.2.1.1 -Mécanismes réactionnels.....	37
III.2.1.1.1- Mécanisme général.....	37
III.2.1.1.2 - Approche de la modélisation du phénomène de dépôt.....	38
III.2.1.2- Conditions opératoires.....	38
III.2.1.2.1-Anodes.....	39
III.2.1.2.2-Pretraitement.....	39
III.2.1.3 Avantages et inconvénients.....	40
III.3- chromage avec électrolyte au chrome trivalent.....	40
III.3.1- généralités.....	40
III.3.1.1 -Complexe du chrome trivalent.....	40
III.3.1.2 -Principaux résultats.....	41
III.3.1.3 -Caractéristiques des dépôts.....	42
 CHAPITRE IV: ELECTRODEPOSITION ANODIQUE DU CHROME	
IV- Electrodeposition anodique du chrome.....	43
IV.1-Procède de traitement électrochimique d'effluents, notamment d'effluents de tannerie, comprenant des sels de chrome.....	43
IV.1.1-Préambule.....	43
IV.1.2 - Conditions expérimentales.....	45
IV.1.2.1 - Mode opératoire.....	45
IV.1.2.2-Contrôle du Ph.....	46
IV.1.2.3 - Détermination de [Cr (III)] et [Cr (VI)].....	46
IV.1.3 - Influence de l'oxydation électrochimique du chrome (III) en chrome (VI) par divers facteurs.....	48
IV.1.3.1 - Effet de l'intensité du courant.....	48
IV.1.3.2 - Effet de la durée d'électrolyse.....	52
IV.1.3.3- Effet de la concentration initiale en chrome.....	56
IV.1.3.4- Effet de la température.....	60
IV.1.3.4- Effet des interactions des facteurs.....	62
Conclusion.....	66

CHAPITRE V: ELECTRODEPOSITION CATHODIQUE DU CHROME

V.1 Électrodéposition cathodique du chrome.....	67
V.1.1 Introduction.....	67
V.1.2 Principe.....	67
V.1.3 Dépôts électrolytiques du chrome.....	68
V.1.3.1 Nature et composition des aciers utilisés.....	68
V.1.3.2. Analyse type de l'acier XC48	68
V.1.3.2.1 Propriétés.....	69
V.1.3.2.2 État d'emploi.....	69
V.1.3.2.3 Caractéristiques.....	69
V.1.3.2.4 Etude morphologique de la surface de l'acier XC48.....	69
V.1.3.3 Montage expérimental.....	70
V.1.3.4 Protocole expérimental.....	70
V.2 Influence de l'électrodéposition par divers facteurs.....	71
V.2.1 Effet de la densité du courant.....	71
V.2.2 Effet de la température du milieu réactionnel.....	82
V.2.3 Effet de la concentration initiale en chrome.....	86
V.2.4 Effet de la durée d'électrolyse.....	90
V.2.5 Effet d'utilisation de l'électrode de zinc sur l'électrodéposition.....	94
V.3 Conclusion.....	95
Bibliographie	
Annexes	

A decorative border in a dark red color with ornate, symmetrical scrollwork and flourishes at the corners and midpoints of the sides, framing the central text.

INTRODUCTION

GENERALE

L'eau est un bien vital qui doit être préservé. D'après le code de l'Environnement : « l'eau fait partie du patrimoine de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et le développement de la ressource utilisable, dans le respect des équilibres naturels, sont d'intérêt général »

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère pénalisant ou nuisible pour la faune, la flore ou les usages humains. Au cours de son utilisation, l'eau s'enrichit ou s'appauvrit en différentes substances (matières insolubles ou dissoutes, matières minérales ou organiques). L'environnement aquatique est relativement complexe du fait de la présence de nombreuses interconnexions en son sein. C'est pourquoi la pollution peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer ainsi que les eaux souterraines.

L'implantation des diverses industries en Algérie donne naissance à de sérieux problèmes de pollution par des éléments toxiques tels que les métaux lourds. Les substances rejetées peuvent engendrer une menace pour les organismes vivants, du fait de l'accumulation des métaux lourds dans la chaîne alimentaire. Les méfaits de pollutions chroniques ou accidentelles par ces éléments ont déjà été constatés à de nombreuses reprises.

L'industrie du tannage est réputée particulièrement polluante. Elle libère des eaux résiduelles chargées, entre autres, de quantités importantes de chrome trivalent (figure 1.annexe). L'élimination du chrome dans les rejets résiduels de tannerie a fait l'objet de très nombreux travaux.

Les sels de chrome trivalents sont utilisés pour tanner les peaux d'animal et les transformer en cuir. Le chrome trivalent s'insère entre les fibres de collagène et les réticule en formant des complexes avec les sites anioniques des chaînes polypeptides.

Le tannage par les sels de chrome conduit à un cuir possédant d'excellentes caractéristiques physico-chimiques, notamment souplesse, résistance à la déchirure et grande résistance thermique (dénaturation de la peau au-dessus de 100 °C seulement). Seuls quelques cuirs spéciaux sont encore fabriqués avec des tannins organiques naturels ou synthétiques.

Les bains de tannage sont assez fortement concentrés en chrome, typiquement 20 g/litre. Au cours d'une opération de tannage, le cuir en absorbe environ 60 %. Les effluents peuvent donc contenir jusqu'à 8 g/litre de chrome, de façon plus habituelle environ 2 g/litre. Le bain usé peut être recyclé et rechargé en sel de chrome, soit pour une nouvelle opération de tannage soit au cours d'un prétraitement de picklage. Cependant la qualité du cuir n'est pas aussi bonne si le bain contient un effluent recyclé. En effet au cours des opérations de recyclage, le bain accumule des sels minéraux et des composés organiques dont la teneur doit être limitée et contrôlée pour obtenir un cuir de qualité satisfaisante. Une purge est nécessaire, qui constitue l'essentiel de l'effluent avec les eaux de rinçage éventuellement. Il est classique de recycler 50 % d'un bain usé. Dans les unités modernes un recyclage à 80 % du bain usé est possible. Mais toutes les unités n'ont pas de dispositif de recyclage. La précipitation du chrome et sa récupération constituent une alternative au recyclage du bain usé, ou un complément selon le cas. Les effluents contenant du chrome sont traités par une base qui précipite le chrome trivalent, redissous dans l'acide sulfurique dilué et réutilisés.

Le bain usé, la purge et les eaux de rinçage constituent donc l'effluent des tanneries, qui contient toujours une quantité importante de chrome, des sels minéraux et des composés organiques tels que graisses et protéines.

Bien que ce ne soit pas toujours effectué, il est utile de récupérer le chrome présent, à la fois pour des raisons économiques et pour une raison de protection de l'environnement.

Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche pour valoriser les effets de traitement électrochimique afin d'épurer ces effluents.

Nous divisons notre travail en deux parties :

- La première partie de ce travail est une étude théorique qui est subdivisée, en trois chapitres :
 - Le chapitre I est consacré à la pollution des eaux par les métaux lourds en général, puis, par le chrome en particulier. Les effets biologiques du chrome, sont abordés, ainsi que les méthodes classiques de traitement et de récupération du chrome.
 - Dans le chapitre II, les notions élémentaires sur les cellules électrochimiques tel que, les électrodes, tension d'électrode, tension d'équilibre ainsi que quelques définitions sur les réactions électrochimiques (dépôt « électroless » etc....
 - Le chapitre III est consacré au dépôt électrolytique du chrome métallique « chromage » ; ses propriétés électrochimiques, leur mécanisme réactionnel, son mode opératoire et les caractéristiques de son dépôt etc....
- La deuxième partie de ce travail concerne l'étude expérimentale, qui est composé de deux chapitres :

L'objet du travail décrit au **chapitre IV** est de proposer une méthode originale de traitement électrochimique des effluents de tannerie en vue d'oxyder quantitativement le chrome trivalent en chrome hexavalent et de détruire simultanément les composés organiques oxydables. Une fois le traitement électrochimique réalisé, le chrome hexavalent est récupéré par un procédé approprié. Il reste une solution qui ne contient plus que des ions minéraux compatibles avec les rejets industriels. Le chrome hexavalent obtenu peut être utilisé comme tel dans les bains de chromage ou transformé en dérivé du chrome trivalent utilisable en tannerie.

L'invention concerne donc en premier lieu un procédé de traitement d'effluents, notamment des effluents de tannerie, comprenant du chrome de degré d'oxydation III, caractérisé en ce qu'on soumet lesdits effluents, amenés ou étant à un pH inférieur à 6, dans un compartiment comprenant une anode et une cathode, à une réaction électrochimique de telle manière que le chrome de degré d'oxydation III soit transformé en chrome de degré d'oxydation VI et en ce qu'on récupère lesdits effluents traités.

Le sujet du travail du **chapitre V** est consacré à une étude de cinétique du dépôt électrolytique du chrome trivalent sur un substrat, sous forme de métal dans le but de traitement de surface à partir des électrolytes renfermant des sels du chrome utilisés en tannerie, sous l'effet des facteurs électrochimiques qui favorise à ce type de croissance du métal sur un substrat.



CHAPITRE I

LES METAUX LOURDS

I.1 Introduction

L'évolution extraordinaire qu'a connu l'industrie chimique a suscité, le rejet brutal et massif de résidus toxiques comme les métaux lourds dans l'environnement, et peu à peu, conduit à l'apparition de risques nouveaux, encore mal évalués, pour l'équilibre des écosystèmes. La dégradation de l'environnement, est, en fait, générale et concerne tous les milieux (air, eau et sol).

Un inventaire global des sources de contamination de l'environnement en général et de l'eau en particulier par les métaux lourds existe. Par ailleurs, des procédés de traitements, sont disponibles pour la dépollution des eaux.

I.2 Définition des métaux lourds

La définition du terme métaux lourds n'est pas toujours rigoureuse et connaît d'importantes nuances selon les disciplines scientifiques [1]. Du point de vue physique, ce terme se rapporte aux éléments de densité supérieure à 5 g /cm³. Il s'agit de tous les éléments de transition (possédant une orbital d insaturée), y compris lanthanides et actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du Scandium, du titane, et de l'Yttrium.

On classe de même parmi les métaux lourds les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels on retrouve le Plomb et l'Etain. Aux nombres de 64, ces éléments appartiennent à de nombreux groupes aux propriétés chimiques variables. Une de leurs caractéristiques est de former des composés pratiquement insolubles avec les sulfures dans des conditions de pH légèrement acide [2].

Le terme métaux lourds est aussi souvent employé par les géologues pour désigner des éléments présents à l'état de traces dans l'environnement. Ces éléments, bien que nécessaire en faibles quantités à l'équilibre des systèmes vivants, peuvent devenir toxiques pour les organismes vivants lorsqu'ils s'accumulent. Les plus couramment cités sont Arsenic, Argent, Bore, Cadmium, Cobalt, Chrome, Cuivre, Fluor, Mercure, Manganèse, Nickel, Plomb, Etain, Vanadium et Zinc [3].

I.2.1 Les Sources de pollution par les métaux lourds

I.2.1.1 Sources naturelles

La croûte terrestre est formée de 95 % de roches volcaniques et 5 % de roches sédimentaires [4]. Les concentrations en métaux dans divers types de sols, peuvent varier d'un facteur 1000. Les sols dérivés de l'érosion des roches volcaniques acides (rhyolites, granites), contiennent généralement moins d'éléments essentiels (Cu, Co, Zn....) que ceux issus de roches sédimentaires (argiles, schistes). La redistribution des éléments a lieu grâce aux phénomènes géophysiques d'érosion, de lessivage, ou aux activités chimiques et biologiques de solubilisation, précipitation ou complexation.

I.2.1.2 Les activités humaines

Chaque année des millions de tonnes de métaux lourds sont extraits de leurs gisements naturels et redistribués dans la biosphère.

Toutes ces activités interviennent sur des échelles de temps et d'espace relativement restreintes et engendrent des concentrations locales importantes qui sont la source de perturbations des écosystèmes et de la chaîne alimentaire [5].

Les procédés utilisés par les industries d'extraction minières et les fonderies (broyage, filtration, lavage, fusion, raffinage....) génèrent des relargages importants des métaux lourds dans les effluents et l'atmosphère. 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 [4].

Le secteur agricole utilise aussi des dizaines de milliers de tonnes de 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).

D'autres causes importantes de pollution des eaux par les métaux lourds sont ; l'épandage des boues résiduelles de station d'épuration d'effluents domestiques ou industriels, ainsi que les phénomènes de corrosion.

1.2.2 Forme des métaux lourds dans les eaux

Les métaux lourds font partie des substances polluantes minérales, qui ne sont pas biodégradables. Ils sont même souvent la cause de défaillance des systèmes d'épuration biologique, destinés à diminuer la pollution organique. Deux types d'effluents peuvent être distingués : Les eaux de procédés et les eaux usées [2]. Les premières comme par exemple les eaux de traitement de surface, contiennent en général un nombre limité de métaux, mais à des teneurs élevées (jusqu'à plusieurs grammes par litre). La composition des eaux usées est beaucoup plus complexe et variable dans le temps. La présence de matières organiques interférant avec les métaux lourds peut rendre leur élimination plus difficile.

Les métaux lourds se trouvent dans les eaux sous les formes suivantes [6]

- Colloïdale
- Soluble
- En suspension

Le tableau I.1 indique les formes de quelques les métaux lourds dans les eaux [7].

Tableau I.1 : Forme des métaux dans les eaux [7]

Métaux lourds	Symbole chimique	Forme des métaux dans les eaux
Cadmium	Cd total	-Cd en suspension -Cd dissous - Sous forme ionique - Sous forme complexe
Chrome	Cr total	-Cr en suspension ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) - Cr dissous - Sous forme Cr^{6+} - Sous forme Cr^{3+}
Plomb	Pb total	-Pb en suspension (Phosphate, Carbonate Hydroxyde, Sulfure) -pb dissous (pb^{2+})
Cuivre	Cu total	-Cu dissous - Sous forme ionique Cu^{2+} et Cu^+ - Sous forme complexe
Etain	Sn total	- Sn en suspension (oxyde...) - Organostannique - Sn dissous Sn^{2+} , Sn^{4+}
Nickel	Ni total	- Ni en suspension ($\text{Ni}(\text{OH})_2$, Cyanure de Ni, Carbonate) - Ni dissous - Ni ionique Ni^{2+} - Ni complexe (Cyanure, EDTA,...)

I .2 .3 Normes de rejet des métaux lourds

L'établissement de normes concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels se heurte à de nombreux problèmes d'évaluation : méconnaissance des seuils de toxicité, difficulté de dosage des éléments toxiques, et de leurs diverses espèces chimiques, unité de mesure (concentration, volume). En tout rigueur, il serait bon de considérer l'impact de rejets sur l'émissaire et non l'effluent lui-même.

Cet impact est fonction du volume et du débit des cours d'eau récepteur, du nombre et de l'importance des rejets et des fluctuations temporelles de ces paramètres .

Pour l'heure, chaque pays, a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicable à la plupart des industries rejetant des métaux toxiques [8].

Le tableau I .2 présente les teneurs limites de quelques métaux lourds dans les eaux industrielles.

Tableau I .2 : Normes de rejet des métaux dans les eaux industriels [8]

Métal	Teneur moyenne Dans les eaux Industrielles (mg/l)
Cadmium	0.2
Chrome	3
Mercure	0.01
Nickel	5.0
Plomb	1.0
Zinc	5.0

Les normes de potabilité admises pour les métaux lourds sont données dans le tableau I .3, qui présente le seuil fixé par l'Organisation Mondiale de la Santé (O .M .S).

Tableau I.3 : Teneurs limites des métaux lourds dans l'eau potable [9]

Métal	Teneurs limites des métaux dans L'eau potable ($\mu\text{g/l}$)
Chrome	50
Cadmium	5
Arsenic	50
Cuivre	100
Mercure	1
Nickel	50
Plomb	50
Sélénium	10
Zinc	100

I .3 Pollution des eaux par le Chrome

La médiatisation des problèmes de l'environnement et les pressions croissantes des pouvoirs publics depuis une dizaine d'année conduit les industriels à intégrer la gestion des déchets dans les coûts de production. Chacun s'accorde à dire que la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives. Prédire, prévenir, traiter, contrôler, et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité .

Le Chrome fait partie des métaux lourds associés aux notions de pollutions et de toxicité [7] .

I .3 .1 Origines du Chrome

Le Chrome a été découvert par Louis Nicolas Vauquelin en 1797 à partir du « Plomb rouge de Sibérie », Chromate naturel de Plomb appelé depuis crocoïte .

Ses premières utilisations apparurent avec l'élaboration de pigments vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre [10] .

Dans les vingt-cinq années qui suivirent, les composés du Chrome furent employés dans des procédés de coloration du textile et le tannage des cuirs . Depuis, la consommation n'a cessé de croître.

I .3.1 .1 Propriétés physiques et chimiques du Chrome

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI B). Sa configuration électronique est $3d^5 4s^1$ et, comme tous les éléments de transition, il existe sous plusieurs états d'oxydation depuis Cr (0), la forme métallique, jusqu'à Cr (VI).

Cependant, Cr (I), Cr (II), Cr (IV) et Cr (V) ne se situent pas à des valences stables et sont donc rencontrés très rarement dans l'environnement.

Le Chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO_3 concentré ou dilué.

Le tableau 1 .4, ci dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques du Chrome.

Tableau 1.4 : Propriétés physiques et chimiques du Chrome [10]

Symbole chimique	Cr
Aspect	métal blanc, brillant, dur et cassant
Masse atomique	51,996
Numéro atomique	24
Point de fusion	1857 °C
Point d'ébullition	2672 °C
Densité (20°C)	7,2
Isotopes stables	50
	4 ,3 %
	52
	83,76 %
	53
	9,55 %
	54
	2,38 %
Mineral d'origine	La Chromite : mineral de Fer et de Chrome

I.3.1.2 Sources de contamination par le Chrome

Le Chrome est un élément présent dans l'environnement surtout à l'état trivalent ou hexavalent. Ces formes possèdent chacune des propriétés particulières (solubilité, toxicité. . .) [7]. Son rejet est dû essentiellement à ses multiples utilisations dans diverses activités industrielles, parmi lesquelles on peut citer, la métallurgie, la chimie, la pharmacie, production d'aciers inoxydables et réfractaires, les pigments, la préservation du bois, le tannage des cuirs.

Le Chrome fait partie des métaux les plus utilisés dans le monde : il est au 4^{ème} rang en tonnage, avec une production annuelle de 10 millions de tonnes. Les sources d'émission du Chrome sont trois branches principales de l'industrie [10] :

Métallurgie	76 %
Réfractaires	13 %
Chimie	11 %

En 1994, au CANADA, on a estimé que des déchets contenant plus de 5000 tonnes de Chrome sous diverses formes sont éliminées chaque année. Au courant de l'année 1988, les incinérateurs produisaient des cendres contenant 830 tonnes de Chrome rejetées en partie dans le sol [11]

I.3.2 Devenir du Chrome

I.3.2.1 Dans les sols

La migration du Chrome dans l'environnement est difficile à prévoir. Elle est fonction de nombreux paramètres, tels que la forme chimique initiale du Chrome, la perméabilité du sol, sa porosité, son pH, sa composition minéralogique, sa teneur en matière organique, ainsi que la température et l'activité biologique [7].

Le Chrome trivalent moins, mobile, l'orme des oxydes, des hydroxydes Chromiques et peut persister dans le sol. Sa biodisponibilité par les organismes vivants est limitée. Dans les conditions anaérobies, le Chrome hexavalent, est réduit en Chrome trivalent [11]

I.3.2.2 Dans les eaux

Le Chrome dans les eaux de surface, est soluble et peut persister sous forme d'oxyacides ou d'anions, tels que, Chromate CrO_4^{2-} , hydrochromate HCrO_4^- , dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, polychromates $[\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$, peroxochromate HCrO_6^- . Il est biodisponible par les organismes vivants [11].

Il a été montré que le Cr (III), peut être oxydé en Chrome Cr (VI) toxique par l'intermédiaire d'oxydants comme H_2O_2 , qui se forme photochimiquement dans les eaux de surface [11].

I.3 .2.3 Dans l'atmosphère

Le Chrome rejeté dans l'atmosphère à partir de diverses sources telle que l'incinération des déchets solides, est sous forme hexavalent [7]

L'incinération des déchets solides au Chrome constitue une source importante de pollution de l'air, des sols et des eaux. La présence de ce métal dans l'air sous une forme particulaire, le rend encore plus toxique et plus susceptible de polluer des espaces plus importants de l'environnement.

La taille des particules de Chrome dans l'air étant un paramètre plus effectif de ses effets biologiques sur l'environnement. Il peut atteindre les alvéoles pulmonaires, véritables échangeurs air/sang, ainsi que tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace [7].

I.3.3 Effets biologiques du Chrome

Il existe dans la nature un équilibre subtil entre les quantités d'oligo-éléments indispensables au fonctionnement des organismes vivants, et celles qui induisent une perturbation de leur fonctionnement. Tout organisme vivant a besoin pour se développer de quantités minimales de certains éléments (Fe, Mg, Ca, Co, Mn, Ni, Zn, Cr. . .). Ceux-ci interviennent à tous les niveaux des réactions métaboliques, comme cofacteurs enzymatiques ou parties actives des réactions biochimiques (oxydoréduction, hydrolyse, hydratation, condensation . . .). Lorsqu'ils sont en excès, ces mêmes métaux exercent leurs effets toxiques essentiellement par inhibition catalytique ou par dénaturation enzymatique.

Les composés du Chrome hexavalent traversent les membranes biologiques plus facilement que les composés trivalents. Les Chromates sont toxiques même en concentrations relativement faibles [12].

I.3.3.1 Effet du Chrome sur l'homme

La cancérogénité des composés du Chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou en milieu de travail [13].

Une relation entre l'exposition au Chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observé. Outre, ces propriétés cancérogènes, le Chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux [13].

Le Chrome contenu dans l'environnement (eau, air, sol) peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et entraîner la contamination de l'homme [7].

Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être : la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et de fécondité [7].

En 1987, dans un village de Chine, la mortalité imputable au cancer du poumon et de l'estomac a révélé un nombre de décès élevé, dû à l'eau potable qui contenait des concentrations élevées en Chrome hexavalent . Des affections respiratoires, comprenant des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et des saignements du nez, des bronchites et des diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalés chez des travailleurs exposés à des concentrations de Chrome hexavalent de seulement 2 à 20 μm^{-3} [11] .

I.3.3.2 Effet du Chrome sur les organismes vivants aquatiques

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au Chrome trivalent et hexavalent.

Au cours de tests effectués [11] sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le Chrome hexavalent se révèle plus toxique quelque soit l'espèce considéré. Il traverse rapidement les branchies et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes. Le Chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantité dans les branchies, qui entraînent des lésions tissulaires.

I.3.3.3 Effet du Chrome sur le sol et les végétaux

Des effets dus principalement au Chrome hexavalent, sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques [11].

Des études ont révélés que le Chrome hexavalent est plus toxique que le Chrome trivalent vis-à-vis des végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en Chrome trivalent (le l'ordre de 150µg par gramme de poids sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles [11].

I.4 . Les méthodes de récupération du Chrome

Le Chrome est utilisé dans de nombreux types d'industries. De ce fait, les effluents contaminés peuvent provenir d'une multitude de sources, et peuvent contenir une gamme très large de concentration soit de Cr (III), soit de Cr (VI) et parfois des deux formes chimiques.

Les traitements d'effluents industriels sont donc très nombreux et variés. Certains mettent en oeuvre des procédés développés depuis plusieurs dizaines d'années, d'autres sont des innovations très récentes [14].

I.4.1 Les méthodes classiques

Parmi ces méthodes, on peut citer.

I.4.1 .1 La précipitation coagulation

La coagulation consiste à l'addition d'agents chimiques à une dispersion de colloïdes en vue de les stabiliser de manière à les rassembler sous forme de floc. La coagulation implique donc d'une part la réduction des charges électriques superficielles, et d'autre part la formation d'hydroxydes complexes sous forme de flocons.

La précipitation consiste à éliminer le Chrome sous forme d'hydroxyde par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. Après ajustement du pH autour de la neutralité, le Cr (VI) reste soluble sur toute la gamme de pH. Une réduction en Cr (III) est donc nécessaire, et est en général effectué par addition de SO₂ gazeux à pH bas [10].

La précipitation peut être effectuée par addition de Sulfure de Fer. Dans ce procédé,

les ions Sulfures agissent comme réducteur des formes Cr (VI), et à pH alcalin, le Chrome précipite sous forme d'hydroxyde . Enfin, le Chrome peut être enlevé des effluents industriels ou domestiques par co-précipitation directement des ions Ferreux [10].

Cette méthode présente l'inconvénient de générer d'importante quantité de boues toxiques. De plus, elle est souvent limitée par la présence de complexants (Cyanures, Phosphates, Ammoniaque, Citrate, . . .) qui inhibent la précipitation [10].

I.4.1 .2 L'osmose inverse

Le phénomène d'osmose inverse peut être observé lorsque deux solutions de concentration différente sont séparées par une membrane semi-perméable, l'eau allant toujours de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée, pour tenter d'égaliser les concentrations dans les deux compartiments .

En appliquant sur le compartiment qui contient la solution la plus concentrée, une pression suffisamment forte, on inverse le phénomène : l'eau passe à travers la membrane semi-perméable du milieu concentré vers le milieu dilué , la membrane ne laissant pas passer les minéraux [15] .

Cette technique s'avère coûteuse, et inefficace, la membrane pouvant être colmatée par toutes sortes d'impuretés.

I .4.1 .3 Echange d'ions

Un échangeur d'ions est un solide comportant des groupements fonctionnels ionisés, fixes, porteurs de charges positives ou négatives et des ions mobiles de signes contraires échangeables avec d'autres ions provenant d'une solution. Pour accélérer ces échanges, la surface de contact entre la solution et le solide doit être la plus grande possible. Aussi est-ce sous forme de grains très fins que les échangeurs d'ions sont utilisés. Les résines se présentent le plus souvent sous la forme de sphérules, plus rarement à l'état de granulés.

Les procédés d'échanges d'ions peuvent être accomplis en batch ou en colonnes. On utilise en général des résines cationiques pour récupérer le Cr (III) et une résine anionique pour récupérer le Cr (IV).

Dans cette technique, le Chrome est récupérable par régénération des résines et peut être recyclé [10]. Les difficultés majeures de cette méthode sont :

- La mise au point de résines stables présentant une bonne résistance à L'oxydation.
- Les cations métalliques retenus par les résines ne peuvent être récupérés que par un traitement ultérieur, ce qui complique techniquement et économiquement ce procédé.
- L'incinération des résines usagées constitue une pollution de l'environnement.

L'échange d'ions est un procédé relativement coûteux, mais généralement efficace, pour l'élimination des ions métalliques dans l'eau.

I.4.1 .4 Evaporation

Cette technique permet de concentrer les effluents avant de les réinjecter dans le circuit industriel.

Dans cette technique, la concentration d'impuretés est évitée par des traitements préliminaires, échanges d'ions, filtration, adsorption. Le prix d'exploitation de cette méthode est élevé, et génère d'importantes quantités de boues toxiques [10].

I.4.1 .5 Congélation

Tous les procédés de séparation sont basés sur la différence de concentration des composés entre une phase solide et une phase liquide en équilibre. On arrive à produire ainsi un effluent 500 fois moins concentré que l'élément de départ. L'avantage de cette technique est que le concentrât de métaux est recyclable dans la production. Toutefois ce procédé est complexe et consomme beaucoup d'énergie calorifique [10].

I .4.2 Les méthodes électrochimiques

Ces méthodes font appel à des échanges d'énergie électrique. Par rapport aux procédés physico-chimiques ou aux traitements biologiques, comme prétraitement, l'électrochimie est une voie attrayante par sa simplicité de mise en œuvre.

I.4 .2 .1 L'électrolyse

C'est un procédé de valorisation qui repose sur l'oxydation ou la réduction des espèces chimiques. La cellule d'électrolyse est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrode positive) et une cathode (électrode négative).

La réaction d'électrolyse est mise en œuvre par l'intermédiaire des réactions d'oxydoréduction suivante :

- Réaction d'oxydation à l'anode : $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ ou l'on observe l'apparition de cations.
- Réaction de réduction à la cathode : $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$ où l'on observe la formation d'un dépôt de métal.

La réduction de Cr (VI) s'effectue par un processus électrochimique qui utilise des électrodes de Fer et un courant électrique pour générer des ions Fe (II) qui réduisent le Cr (VI) en Cr (III). Le pH étant maintenu autour de la neutralité, les ions Fe (III) et Cr (III) précipitent sous forme d'hydroxydes [10].

I.4.2 .2 L'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé de séparation sur membrane, qui est basée sur le transport sélectif d'ions à travers une membrane d'échange, sous l'influence d'un potentiel électrique au travers de la membrane.

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels. Suivant la nature de ces groupes, on distingue

- des membranes perméables aux cations, appelés membranes cationiques.
- des membranes perméables aux anions, appelés membranes anioniques.

Dans les deux cas, il s'agit de membranes mono polaires, c'est-à-dire perméables à une seule catégorie d'ions. On peut obtenir un produit final récupérable et ne nécessitant pas une nouvelle concentration avant sa réutilisation industrielle.

Une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Après application d'un champ électrique, les anions se déplacent vers l'anode tandis que les cations voient leur passage bloqué par la membrane, pour conserver l'électroneutralité du système. Une électrodialyse doit avoir lieu simultanément aux deux électrodes :

- A l'anode : l'oxydation, qui génère des ions H^+ compense l'arrivée des anions à travers la membrane.
- A la cathode : la réduction de l'eau, qui génère des ions OH^- compense le départ des anions.

Les réactions chimiques qui se produisent au niveau des électrodes n'interviennent pas dans le processus de séparation : les électrodes se bornent à fournir le courant d'alimentation de l'électrodialyseur. Deux phénomènes accompagnent l'électrodialyseur

- La polarisation primaire : elle exprime l'intensité limite au-delà de laquelle il n'est plus possible d'augmenter le transfert d'ions à travers l'unité de la surface de la membrane.
- La polarisation secondaire : elle exprime les effets irréversibles des dépôts de solides sur la membrane.

En pratique on soumet un liquide riche en ions Chrome à un champ électrique grâce à deux électrodes entre lesquelles on applique une différence de potentiel continue. Les cations vont se diriger vers l'électrode négative tandis que les anions vont se diriger vers l'électrode positive. Si rien ne s'oppose à leur mouvement, ils viennent se décharger vers l'électrode de signe contraire. Cette technique n'est valable, que pour les effluents faiblement concentrés en ions métalliques, de plus son prix de revient est élevé (consommation d'énergie, changement périodique des membranes) [10].

I .4.3 Adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique) d'une manière plus ou moins réversible. Les adsorbants sont des solides poreux qui peuvent être des substances minérales (argiles, zéolites) ou organique. Ces adsorbants peuvent être aussi d'origine végétale comme le charbon actif.

Il existe sur le marché différents types d'adsorbants notamment les charbons actifs qui sont doués de propriétés adsorbantes efficaces [16]. En raison de leur grande porosité, ils sont utilisés dans les traitements industriels (purification et récupération de solvants, décoloration, récupération des métaux lourds tels que le Nickel, le Zinc, le Chrome . . .). Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés, mais le coût de cette régénération est élevé.

Les formes chimiques Cr (III) et Cr (VI) peuvent être enlevées de solutions par adsorption du charbon actif granulaire ou en poudre. Dans ce procédé, le Cr (VI) serait réduit à la surface du charbon, le Cr (III) produit s'adsorbant beaucoup plus que le Cr (VI).

Ce procédé peut être remplacé par un procédé mixte mettant en oeuvre du charbon actif et des boues activées, l'avantage étant que le charbon ajouté offre un environnement beaucoup plus favorable au développement des micro-organismes.

A côté du charbon actif, de nombreuses autres substances, possédant une grande affinité pour le Chrome, peut être ajouté aux effluents. C'est le cas de la terre, de la tourbe, et de l'argile ou des zéolites, peu coûteux et disponible en toute proportion [10].

I.4.4 Conclusion

Les méthodes classiques actuellement utilisées pour le traitement des effluents pollués par des métaux ne sont pas entièrement satisfaisantes. Ainsi, la précipitation des hydroxydes, conduit à de bons résultats mais s'accompagne de la production de boues volumineuses dont la mise en décharge va devenir de plus en plus coûteuse avec la mise en place des nouvelles réglementations en la matière. Par, ailleurs ces méthodes s'avèrent onéreuses et peu performantes, et nécessitent beaucoup de temps.

Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires, telles que l'osmose inverse, et l'électrodialyse limitent leurs utilisations dans l'élimination des métaux.

Il existe donc un besoin pour des techniques alternatives à coûts réduits. Grâce aux progrès récents de la biotechnologie, on commence à développer des méthodes d'épuration qui reposent sur des interactions purement passives des métaux avec la paroi ou la membrane des microorganismes, regroupées sous le terme de biosorption [17].

CHAPITRE II
NOTIONS ELEMENTAIRES SUR
LES CELLULES ELECTROCHIMIQUES

II.1- Electrode

II.1.1- Système électrochimique

Un conducteur électrique est un corps au sein duquel des particules chargées sont susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique. Le conducteur est dit électronique lorsque les particules sont des électrons et ionique lorsque les particules sont des ions. Des ions et des électrons peuvent parfois se déplacer simultanément dans un même conducteur appelé dans ce cas conducteur mixte.

→ Un système électrochimique est un système physique hétérogène formé de l'association de conducteurs électroniques et de conducteurs ioniques ou mixtes.

II.1.1.2- Électrode

Le système électrochimique "simple" appelé électrode est souvent formé d'un conducteur électronique: métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur, au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte: sel dissous dans l'eau ou dans un solvant organique, sel fondu à haute température, oxyde métallique à conduction ionique également à haute température, polymère conducteur ionique... La surface de contact entre les deux conducteurs est appelée interface. D'autres phases peuvent éventuellement être présentes à cette interface: phase gazeuse ou composé peu soluble.

→ L'électrode considérée dans la suite du texte est constituée d'un métal au contact d'une solution aqueuse.

II.1.2- Tension d'électrode

II.1.2.1- ddp interfaciale

Il existe entre un métal (m) plongé dans une solution (s) et cette solution une ddp interfaciale égale à la différence des potentiels internes des deux phases (Fig.II.1.1), appelée tension absolue de l'électrode [18]:

$$\Delta\Phi_{m/s} = \Phi_m - \Phi_s$$

Cette ddp est localisée à l'interface électrode / solution sur une faible distance qui dépend de la nature des phases en présence : quelques nanomètres par exemple pour un métal au contact d'une solution aqueuse concentrée.

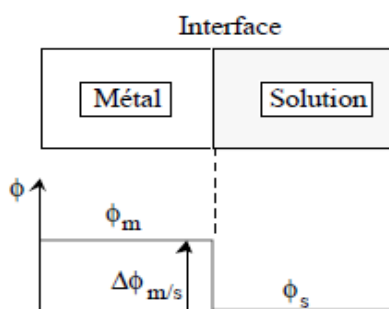


Fig II.1.1: ddp interfaciale.

II.1.2.2- Tension d'électrode

Pour mesurer la tension d'une électrode, il faut introduire dans la solution une sonde de potentiel métallique, mais cette sonde au contact de la solution joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut que mesurer la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques (Fig.II.1.2). Cette ddp est égale à la différence des tensions absolues des deux électrodes lorsque la solution est une phase équipotentielle [19]:

$$\Delta\phi_{m1/m2} = \phi_{m1} - \phi_{m2} = (\phi_{m1} - \phi_s) - (\phi_{m2} - \phi_s) = \Delta\phi_{m1/s} - \Delta\phi_{m2/s}$$

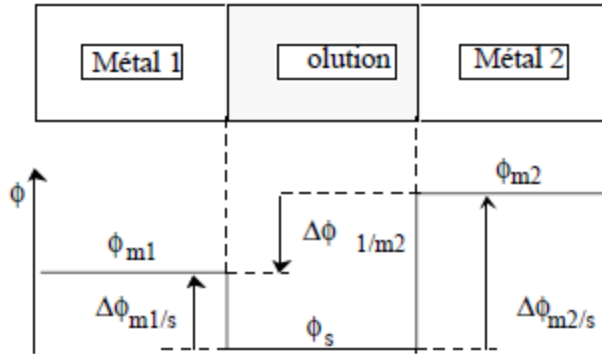


Fig II.1.2: ddp entre deux électrodes

On appelle tension relative (ou potentiel relatif) et plus simplement tension (ou potentiel) d'électrode E la différence des potentiels internes de l'électrode et d'une seconde électrode choisie comme référence (Fig.II.1.3) :

$$E = \Delta\Phi_{m/ref} = \Phi_m - \Phi_{ref}$$

La solution au contact de l'électrode de référence peut être identique à celle dans laquelle est plongé le métal $s \equiv s_{ref}$ et dans ce cas E est égal à la différence des tensions absolues de l'électrode métallique et de la référence :

$$E = \phi_m - \phi_{ref} = (\phi_m - \phi_s) - (\phi_{ref} - \phi_s) = \Delta\phi_{m/s} - \Delta\phi_{ref/s}$$

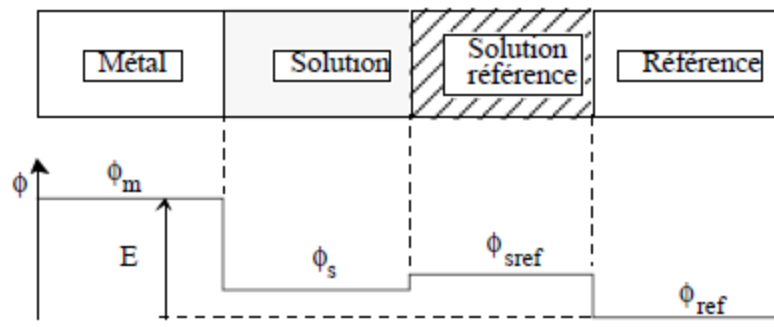


Fig.II.1.3: Tension relative d'électrode

Lorsque les deux solutions sont différentes ($s \neq s_{ref}$), il existe par contre une **ddp de jonction** $\Delta\Phi_{s/ref}$ entre les deux solutions :

$$E = \Delta\Phi_{m/s} + \Delta\Phi_{s/sref} - \Delta\Phi_{ref/sref}, \quad \Delta\Phi_{s/sref} = \Phi_s - \Phi_{sref}$$

qui peut être rendue négligeable expérimentalement dans certaines conditions :

$$\Delta\Phi_{s/sref} \approx 0 \Rightarrow E \approx \Delta\Phi_{m/s} - \Delta\Phi_{ref/s}$$

II.1.2.3- Electrode de référence

La référence des électrochimistes est l'électrode à dihydrogène réalisée en faisant barboter ce gaz pur dans une solution d'ion H^+ , au contact d'une lame de platine (Fig.II.1.4). L'équilibre électrochimique $H^+ + e^- \Leftrightarrow 1/2 H_2$ est réalisé à l'interface Pt / solution.

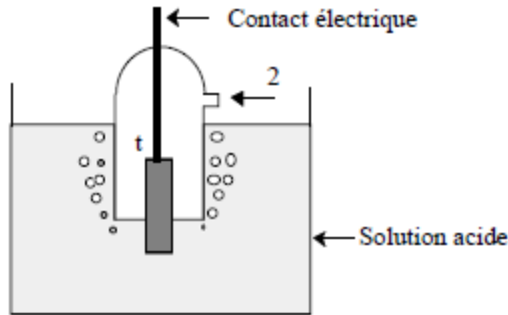


Fig.II.1.4: Schéma de principe d'une électrode à dihydrogène.

L'électrode à dihydrogène est dite normale (ENH) dans des conditions idéales telles que l'activité du proton dans la solution acide et la fugacité du dihydrogène dans la phase gazeuse au contact de cette solution soient égales à un ainsi que leurs coefficients d'activité et de fugacité Respectifs [20].

Le potentiel de l'ENH a été choisi comme origine des potentiels thermodynamiques à toute valeur de la température. Une tension d'électrode exprimée par rapport à la référence précédente est notée en V / ENH.

Les conditions de définition de l'ENH (activité et coefficient d'activité de H^+ égaux à un, fugacité et coefficient de fugacité de H_2 égaux à un) ne peuvent toutefois pas être satisfaites simultanément dans des conditions expérimentales réelles et l'ENH n'est pas réalisable en pratique. Il est possible par contre d'utiliser comme référence l'électrode réversible à dihydrogène (ERH) dans des conditions de pH et de rH données [18]. Les électrochimistes préfèrent le plus souvent utiliser des électrodes de référence dites secondaires, de mise en oeuvre plus aisée que l'ERH. La plus classique de ces références est l'électrode au calomel $Cl^- / Hg_2Cl_2 / Hg$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. Cette électrode est schématisée sur la Figure .II.1.5. La tension de l'électrode au calomel relative à l'électrode normale à dihydrogène est égale à 0,245 V / ENH à 25 °C lorsque la solution de KCl est saturée (électrode au calomel saturée ou ECS). Une tension d'électrode mesurée par rapport à la référence précédente est exprimée en V / ECS.

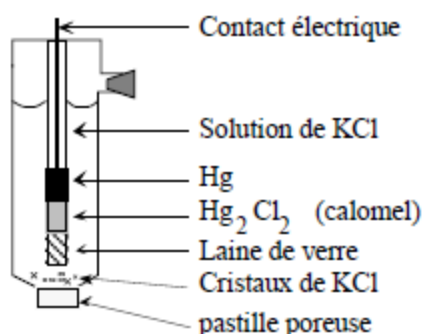


Fig.II.1.5: Schéma de principe d'une électrode au calomel.

D'autres électrodes de référence secondaires classiques pour les études réalisées en solution aqueuse sont l'électrode au sulfate mercurieux $SO_4^{2-} / Hg_2SO_4 / Hg$ dans une solution de sulfate de potassium saturée (ESS) et l'électrode à oxyde mercurique $OH^- / HgO / Hg$ dans une solution de soude 1 M.

II.1.2.4- Tension d'électrode à l'abandon

La tension d'abandon ou tension sous courant nul d'une électrode, notée $E_{I=0}$ est la tension de l'électrode lorsqu' aucun courant ne la traverse.

Lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode / électrolyte entre les deux espèces d'un couple redox, la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple et décrite par la loi de Nernst. C'est une tension d'électrode à l'équilibre ou plus simplement une tension d'équilibre.

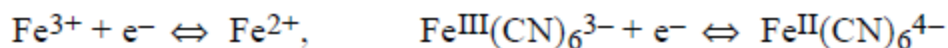
Inversement $E_{I=0}$ est appelée tension mixte à l'abandon lorsque des espèces appartenant à des couples redox différents (au moins deux couples) participent à une (ou des) réaction(s) d'oxydoréduction spontanée(s) à l'interface électrode / électrolyte et que l'électrode à l'abandon n'est pas dans un état d'équilibre.

II.1.3 - Tension d'équilibre

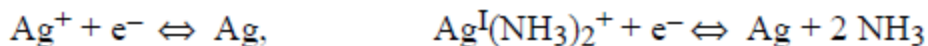
II.1.3.1- Équilibre électrochimique

Les équilibres susceptibles d'être réalisés à la surface d'une électrode peuvent être classés, selon J. Besson [18], en fonction de la nature des espèces chimiques et des phases en présence à l'interface électrode / solution, selon:

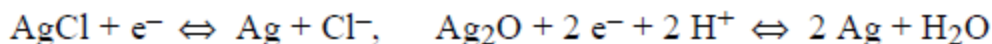
- électrode redox: tous les équilibres électrochimiques sont redox dans la mesure où ils mettent en jeu chacun un couple oxydoréducteur. Cependant le terme électrode redox est plus particulièrement utilisé lorsque l'équilibre est réalisé à la surface d'un conducteur électronique inattaquable, par exemple du platine, plongé dans une solution contenant des espèces redox dissoutes, par exemple des ions $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ou des ions complexes $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-} / \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$:



- électrode métallique de première espèce: le métal attaquant est en équilibre avec l'ion métallique correspondant tel Ag^+ / Ag ou un complexe de cet ion tel $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2^+ / \text{Ag}$:

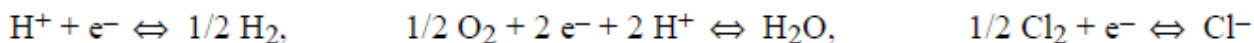


- électrode métallique de deuxième espèce: le métal attaquant est en équilibre avec un composé peu soluble (sel, oxyde ou hydroxyde de ce métal), lui-même en équilibre avec l'anion correspondant, $\text{Cl}^- / \text{AgCl} / \text{Ag}$ ou $\text{OH}^- / \text{Ag}_2\text{O} / \text{Ag}$ par exemple:



Les électrodes de référence dites secondaires appartiennent à ce type. La plus classique est l'électrode au calomel $\text{Cl}^- / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$ dont l'électrolyte est une solution de chlorure de potassium. D'autres électrodes de référence secondaires classiques sont l'électrode au sulfate mercurique $\text{SO}_4^{2-} / \text{Hg}_2\text{SO}_4 / \text{Hg}$ dans une solution de sulfate de potassium ou l'électrode à oxyde mercurique $\text{OH}^- / \text{HgO} / \text{Hg}$ dans une solution de soude.

- électrode à gaz: l'une au moins des espèces électroactives appartient à une phase gazeuse. C'est le cas de l'électrode à dihydrogène décrite précédemment (Fig. 4), de l'électrode à dioxygène ou de l'électrode à dichlore:



II.1.3.2- Loi de Nernst

La tension d'abandon $E_{I=0}$ d'une électrode à la surface de laquelle est réalisé l'équilibre électrochimique :

$$\sum_i \nu_i X_i + n e^- \rightleftharpoons 0 \quad (\text{II .1})$$

est une tension d'équilibre égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction E_{th} du couple redox mis en jeu dans l'équilibre. Elle est liée par la loi de Nernst aux activités aX_i ; (ou fugacités fX_i pour les espèces gazeuses) des espèces chimiques électroactives X_i :

$$E_{I=0} = E_{th} = E^\circ + (RT / nF) \ln(\prod_i aX_i^{\nu_i}) \quad (\text{II .2})$$

où E° désigne le potentiel standard du couple redox, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et F le Faraday. Les valeurs des potentiels thermodynamiques standard des couples redox sont tabulées [21].

Un équilibre électrochimique réalisé à une interface électrode / solution entre les deux espèces d'un couple redox, est parfois couplé à un (ou plusieurs) équilibre(s) chimique(s): équilibre de solubilité d'une espèce peu soluble (gaz, sel, oxyde ou hydroxyde métallique) ou équilibre(s) de complexation de l'une (ou des deux) espèce(s) du couple redox. Il existe alors plusieurs formulations équivalentes qui permettent de calculer le potentiel thermodynamique du couple [19].

C'est le cas par exemple de l'électrode $Cl^- / AgCl / Ag$ qui met en jeu l'équilibre électrochimique de deuxième espèce $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$. Cet équilibre peut être considéré de manière équivalente du point de vue de la thermodynamique comme la superposition de l'équilibre de première espèce $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ et de l'équilibre chimique de solubilité du chlorure d'argent $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$. La phase solide $AgCl$ en équilibre avec les ions Ag^+ et Cl^- de la solution peut être présente à la surface de l'électrode au contact de la solution (si l'on forme un dépôt d' $AgCl$ sur Ag) ou bien sous forme de précipité au contact de la solution (obtenu par exemple en versant une solution chlorurée dans une solution de nitrate d'argent).

II.2 - Cellule d'électrolyse, accumulateur en charge

II.2.1- Définition

En imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa fem à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur: il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

II.2.2- Polarités, polarisations des électrodes

Dans une cellule d'électrolyse en fonctionnement ou un accumulateur en charge (Fig II.2.6), le pôle (+) est l'anode de la chaîne. Il subit une réaction d'oxydation à l'interface électrode / solution et sa polarisation interfaciale est positive:

$$\Pi^{(+)} = \Pi_a > 0$$

Le pôle (-) est cathode, subit une réaction de réduction et sa polarisation interfaciale est négative:

$$\Pi^{(-)} = \Pi_c < 0$$

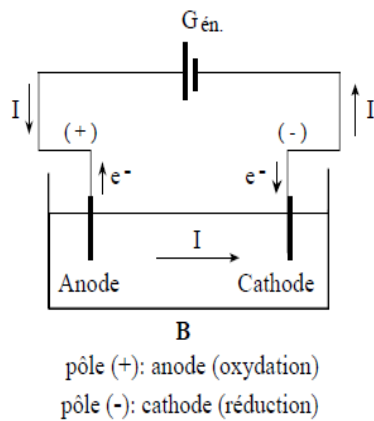


figure II.2. 6: schéma de fonctionnement d'une chaîne électrochimique - cellule d'électrolyse ou accumulateur en charge

II.2.3- Caractéristiques I, E des électrodes et caractéristique I, U de la chaîne

II.2.4- ddp aux bornes

La ddp aux bornes d'une cellule d'électrolyse ou d'un accumulateur en charge s'exprime en fonction de la fem de la chaîne, de la différence des polarisations interfaciales des deux électrodes et de la somme des chutes ohmiques dans le (ou les) électrolyte(s), le séparateur lorsque la cellule a deux compartiments et éventuellement les électrodes si elles sont peu conductrices du courant [19]:

$$U = E^{(+)} - E^{(-)} = U_{I=0} + \Pi^{(+)} - \Pi^{(-)} + \sum RI = U_{I=0} + \Pi_a - \Pi_c + \sum RI > U_{I=0} \quad (\text{II .3})$$

où I est pris positif. La ddp sous courant U est supérieure à la ddp de la cellule à l'abandon $U_{I=0}$.

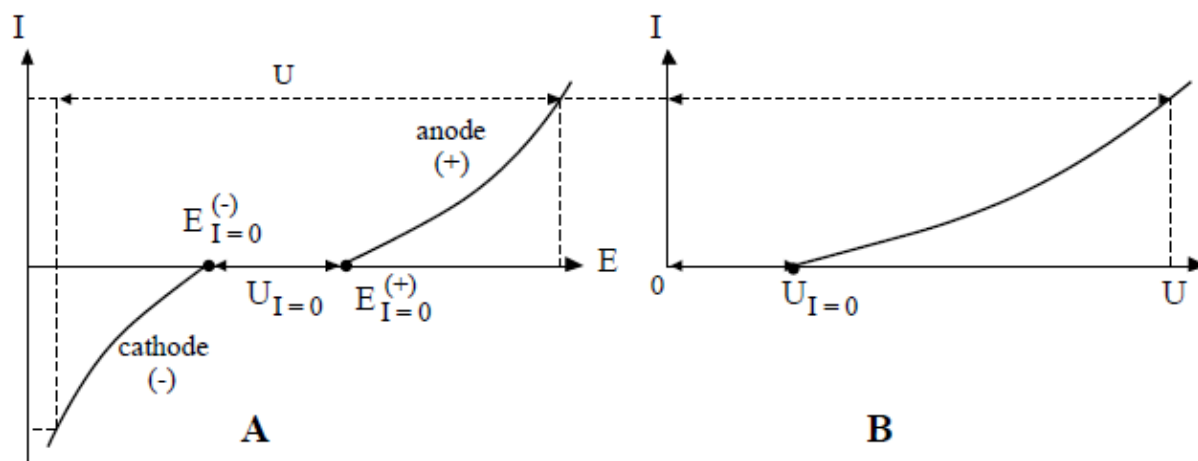


Figure II.2.7: Caractéristiques stationnaires pour une cellule d'électrolyse ou un accumulateur en charge. **A**- courbes courant, tension des électrodes, **B** - courbe courant, ddp aux bornes de la cellule d'électrolyse ou du générateur.

II.3-Réaction électrochimique

II.3.1- Introduction

Une électrode est souvent formée d'un conducteur électronique: métal ou composé métallique conducteur ou semi-conducteur, au contact d'un conducteur ionique ou électrolyte. Une réaction qui met enjeu un transfert d'électrons entre le métal d'électrode et une espèce de l'électrolyte est une réaction électrochimique ou réaction d'électrode. Il s'agit d'une réaction en phase hétérogène dont les réactifs et les produits peuvent être, outre les électrons, le métal lui même, un sel peu soluble, un oxyde, ou à l'inverse des espèces dissoutes, ions ou molécules de la solution électrolytique, ou encore une espèce en phase gazeuse, etc.

Il est possible, dans des conditions appropriées, d'observer des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant. Il s'agit de réactions d'électrode spontanées au sens thermodynamique, dont le bilan chimique est une réaction d'oxydoréduction à l'interface électrode / solution, qui conduisent à l'établissement de tension mixte à l'abandon comme par exemple les réactions de corrosion électrochimique.

D'autres réactions électrochimiques spontanées sont observables simultanément à la surface des deux électrodes d'une chaîne de fem non nulle reliée à un circuit résistif extérieur. La chaîne fonctionne dans ce cas comme générateur électrochimique: pile ou accumulateur en décharge qui permet de convertir de l'énergie chimique en énergie électrique [19].

Par contre, en imposant aux bornes d'une chaîne électrochimique une ddp supérieure à sa fem à l'aide d'un générateur électrique extérieur, on peut réaliser des réactions électrochimiques non spontanées à la surface des électrodes de la chaîne qui fonctionne alors en récepteur: il s'agit d'une cellule d'électrolyse (ou électrolyseur) ou d'un accumulateur en charge.

Quel que soit le type de chaîne considérée, on essaie de prévoir dans la mesure du possible la nature des réactions, spontanées ou non, susceptibles d'être observées à la surface de ses électrodes et de préciser dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions peuvent se dérouler.

Ce texte présente la démarche à suivre en prenant l'exemple de réactions électrochimiques se déroulant à des interfaces métal / solution aqueuse. La description de l'interface électrode / électrolyte est un préalable au raisonnement thermodynamique fondé sur les données accessibles dans la littérature: potentiels thermodynamiques des couples redox, diagrammes potentiel-pH des éléments chimiques, constantes d'équilibre: produits de solubilité et constantes de dissociation des acides et des complexes.

II.3.2- Définitions

II.3.2.1- Polarisation d'électrode

La polarisation d'électrode $E - E_{I=0}$ est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et sa tension d'abandon. Cette différence est la somme de la variation de la ddp interfaciale électrode / solution ou polarisation interfaciale qui est notée Π et d'un terme de chute ohmique RI localisée essentiellement dans la solution électrolytique lorsque le matériau d'électrode est un bon conducteur électronique:

$$E - E_{I=0} = \Pi + RI$$

II.3.2.2- Surtension relative à une réaction d'électrode

La polarisation d'une électrode est définie indépendamment du nombre et de la nature des réactions qui se déroulent à l'interface électrode / solution. La surtension d'électrode à l'inverse ne peut être définie que pour une réaction électrochimique donnée. On parle par exemple de la surtension de formation du dihydrogène ou surtension de réduction du proton sur une électrode[19].

- Réaction unique

Lorsqu'une réaction se déroule seule à la surface d'une électrode, la surtension d'électrode relative à cette réaction est la différence entre la tension de l'électrode parcourue par le courant et le potentiel thermodynamique du couple redox mis en jeu dans la réaction [19]. Cette différence $E - E_{th}$ se décompose en une contribution purement électrochimique, notée η , qui est le "moteur" de la réaction électrochimique et le terme de chute ohmique RI située entre l'interface électrode / solution et le plan équipotentiel de la solution où est placée l'extrémité de l'électrode de référence:

$$E - E_{th} = \eta + RI \quad (II.4)$$

- Réactions simultanées

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément à la surface d'une électrode, le courant total I est la somme des courants partiels I_j relatifs aux différentes réactions $I = \sum_j I_j$. Pour une même valeur de tension d'électrode, on peut définir autant de surtensions d'électrode que de réactions simultanées à la surface de l'électrode. Chacune d'elles est calculée selon:

$$E - E_{thj} = \eta_j + RI, \quad j = 1, 2, \dots$$

- **Remarques:**

→ La tension d'une électrode à l'état d'équilibre est égale au potentiel thermodynamique du couple Ox / Red mis en jeu dans l'équilibre. Lorsqu'une telle électrode est parcourue par un courant, la surtension p relative à la réaction $Ox + ne^- \rightleftharpoons R$ est donc égale à la polarisation interfaciale Π . Dans les autres cas, les valeurs de polarisation et de surtension peuvent être différentes.

II.3.3- Description de l'interface électrode / électrolyte

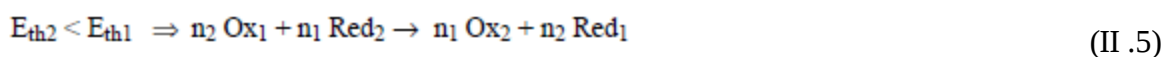
II.3.3.1- Liste des espèces chimiques présentes à l'interface

- matériau d'électrode, souvent un métal ou un composé métallique,
- espèces de la solution électrolytique:
- solvant: eau et ses ions H^+ et OH^- ,
- ions et molécules provenant des espèces mises en solution,
- gaz dissous (O_2 , N_2 , CO_2) lorsque la solution n'est pas désaérée.

II.3.4 - Prévion des réactions spontanées à la surface d'une électrode sous courant nul. Tension mixte d'abandon

II.3.4.1- Prévion thermodynamique

Lorsqu'il existe à une interface électrode / solution aqueuse, qui n'est pas parcourue par un courant, des espèces susceptibles de participer à deux couples redox, Ox_1 / Red_1 de potentiel thermodynamique E_{th1} et Ox_2 / Red_2 de potentiel E_{th2} tels que $E_{th2} < E_{th1}$ une réaction d'oxydoréduction spontanée entre les espèces Ox_1 et Red_2 est possible du point de vue thermodynamique (variation d'enthalpie libre négative, égale à $-n_1n_2F(E_{th1} - E_{th2})$), selon:



La réaction d'oxydoréduction précédente est le bilan de deux réactions électrochimiques simultanées à l'interface métal / solution, la réaction de réduction de l'espèce Ox_1 et celle d'oxydation de l'espèce Red_2 :



L'électrode à la surface de laquelle se déroulent effectivement (c'est à dire avec des vitesses non négligeables) les réactions électrochimiques précédentes n'est pas dans un état d'équilibre et sa tension d'abandon est une tension mixte comprise entre les potentiels thermodynamiques des deux couples redox mis en jeu [19]:

$$E_{th2} < E_{I=0} < E_{th1}$$

II.3.4.2- Influence de la cinétique des réactions

La valeur prise par la tension d'abandon dans l'intervalle $[E_{th2}, E_{th1}]$ dépend des cinétiques des deux réactions électrochimiques simultanées qui mettent en jeu au moins des processus de transfert électronique à l'interface électrode / solution et des processus de transport de matière dans la solution pour les espèces dissoutes produites ou consommées à l'interface.

Selon la nature de l'électrode, celle de la solution et les conditions expérimentales d'étude, qui influent sur les vitesses des deux réactions, la tension mixte peut être plus ou moins proche de l'un ou l'autre des potentiels thermodynamiques (Fig.II.3.8). Elle peut parfois être pratiquement confondue avec le potentiel thermodynamique de l'un des couples redox et présenter les caractéristiques d'une tension d'équilibre [19].

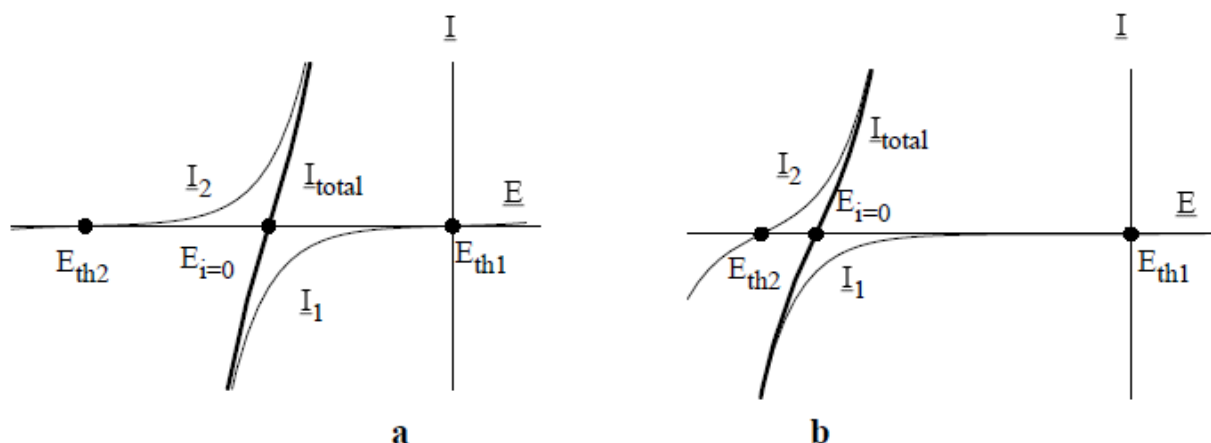


Fig.II.3.8: Exemples de tension mixte à l'abandon définie selon $I_1 + I_2 = 0$, **a)** cinétiques identiques pour les deux réactions électrochimiques, **b)** cinétique plus "lente" de réduction de Ox_1

II.3.4.3- Évolution temporelle d'une tension mixte

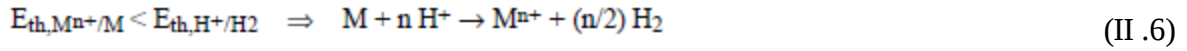
Les concentrations des espèces dissoutes produites ou consommées par la réaction d'oxydoréduction interfaciale varient en fonction du temps au sein de la solution. Les potentiels thermodynamiques E_{th1} et E_{th2} sont donc évolutifs et souvent (mais pas toujours) la tension mixte $E_{I=0}$ l'est également.

L'évolution temporelle de la tension d'abandon doit se faire dans le sens de la réalisation d'un état d'équilibre d'oxydoréduction à la surface de l'électrode, tel que $E_{I=0} = E_{th1} = E_{th2}$ pour un temps suffisamment grand. Un tel équilibre est rarement atteint pour des raisons de cinétique des réactions électrochimiques et/ou chimiques mises en jeu et de temps d'expérimentation.

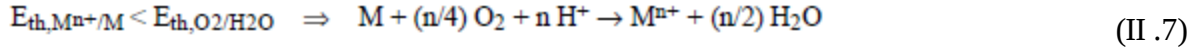
II.3.4.4- Exemples de tension mixte

II.3.4.4.1- Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique d'un métal M est son oxydation spontanée au contact d'une solution, formant une espèce dissoute (M^{n+} , par exemple en solution acide), couplée à la réduction d'un oxydant qui peut être le proton, l'eau, du dioxygène dissous ou un ion oxydant (Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ par exemple). Le bilan d'oxydoréduction pour la corrosion d'un métal en milieu acide peut ainsi s'écrire:



et pour la corrosion d'un métal en milieu oxygéné :



en négligeant les réactions chimiques possibles de complexation ou de précipitation au contact de la solution. Chaque réaction bilan est la somme de la réaction partielle d'oxydation du métal et de la réaction partielle de réduction de H^+ , O_2 , ...

Le risque de corrosion d'un métal peut être évalué du point de vue thermodynamique. On définit en effet sur le diagramme potentiel-pH de l'élément correspondant le domaine d'immunité (domaine de stabilité du métal), le domaine de corrosion (domaine de stabilité des formes oxydées solubles du métal) et le domaine de passivation (domaine de stabilité des oxydes ou hydroxydes métalliques) [21].

La superposition du diagramme potentiel-pH du métal et de celui de l'eau permet de prévoir les risques de corrosion du métal avec réduction simultanée du proton, de l'eau ou du dioxygène dissous.

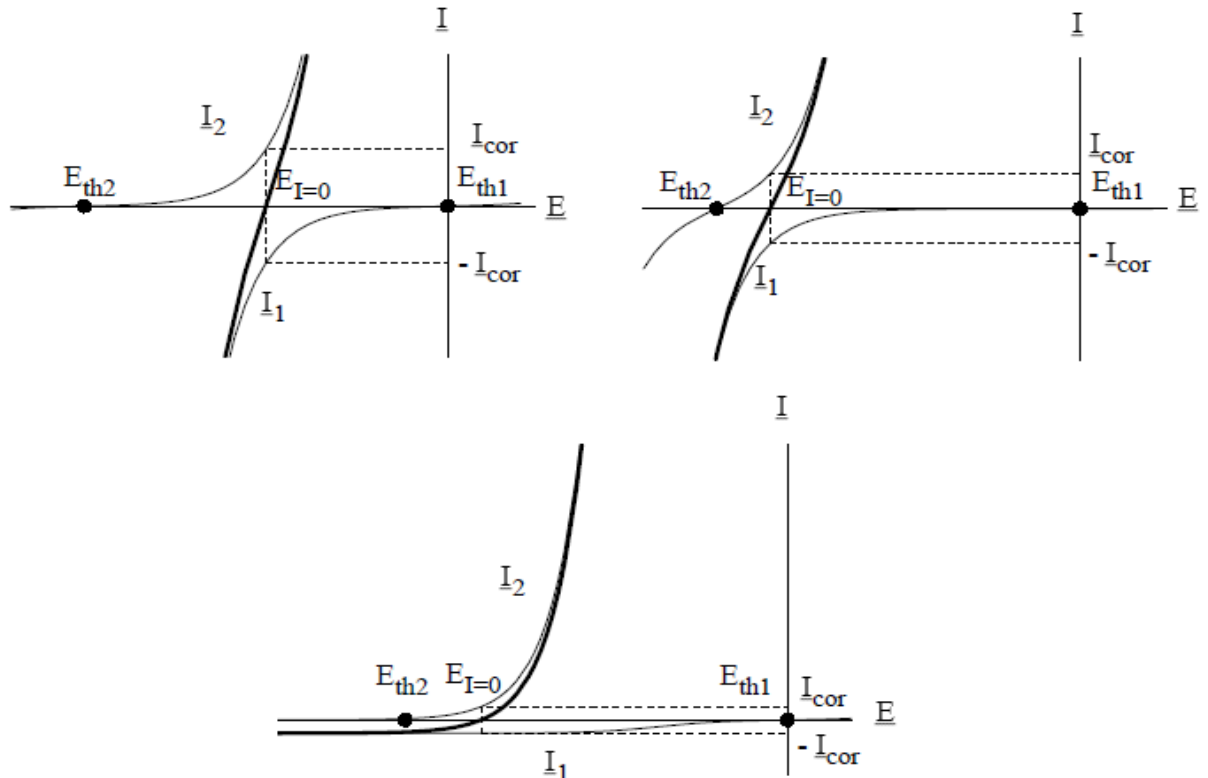


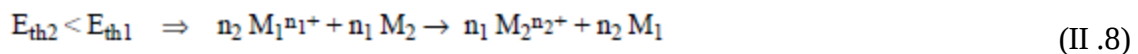
Fig.II.3.9: Influence des cinétiques relatives des deux réactions électrochimiques sur la vitesse (courant I_{cor}) de la corrosion. I_2 est le courant partiel d'oxydation du métal, I_1 le courant partiel de réduction de l'oxydant responsable du processus de corrosion. Le courant total d'électrode est représenté en trait épais.

Lorsque la corrosion d'un métal est possible thermodynamiquement, ce sont les cinétiques (liées aux constantes de vitesse et aux conditions expérimentales) respectives de la réaction d'oxydation du métal et de la réaction simultanée de réduction de H^+ , H_2O ou O_2 ... qui fixent conjointement la vitesse de corrosion du métal (Fig. II.3.9).

Les processus de corrosion sont dommageables pour les pièces et structures métalliques. L'étude de la corrosion et des moyens de protection contre la corrosion est en conséquence largement développée dans les laboratoires ainsi qu'en milieu industriel.

II.3.4.4.2- Cémentation électrochimique

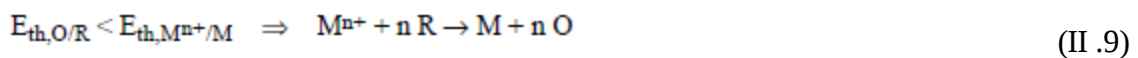
L'existence d'une tension mixte peut être mise à profit pour déposer un métal sur un autre métal sans apport d'énergie électrique extérieure, selon un processus de cémentation électrochimique. La cémentation est une réaction d'oxydoréduction spontanée entre deux couples redox M_1^{n1+} / M_1 et M_2^{n2+} / M_2 en phase hétérogène. Dans l'hypothèse où E_{th2} est inférieur à E_{th1} , le métal M_2 mis au contact d'une solution contenant le cation M_1^{n1+} est susceptible thermodynamiquement de s'oxyder en M_2^{n2+} avec dépôt simultané du métal M_1 à sa surface, selon le bilan chimique d'oxydoréduction:



Les réactions de cémentation sont utilisées afin d'épurer des bains d'électrolyse et de récupérer certains métaux dans les effluents industriels.

II.3.4.4.3- Dépôt "electroless"

On appelle dépôt "electroless", ou dépôt chimique, ou dépôt autocatalytique le dépôt spontané d'un métal M par réduction de son cation M^{n+} ou d'un ion complexe correspondant sur un substrat conducteur, simultanément à l'oxydation sur ce même substrat d'une espèce dissoute R , selon le bilan d'oxydoréduction[19]:



Cette méthode est utilisée industriellement pour réaliser des dépôts métalliques en couche mince (Ni par exemple) sur différents substrats dans un but de décoration, de protection contre la corrosion ou de modification des propriétés du substrat.

II.3.5- Exemples de compétition entre réactions électrochimiques

II.3.5.1- Dépôt d'un métal et formation de d'hydrogène

Le dépôt électrochimique d'un métal M à partir d'une solution aqueuse de l'un de ses sels peut être concurrencé par la réaction de formation de H_2 . Le dépôt métallique est possible en pratique lorsque la réduction de l'ion M^{n+} , (ou d'un complexe de cet ion) est plus "facile" que celle de H^+ , c'est à dire lorsque la formation du métal à partir de ses ions demande moins d'énergie que celle de H_2 à partir du proton.

Lorsque le potentiel thermodynamique du couple M^{n+}/M est supérieur à celui du couple H^+/H_2 , le dépôt du métal est favorisé du point de vue thermodynamique et il est envisageable dans ce cas de déposer le métal (Ag, Cu par exemple) en absence de tout dégagement de H_2 dans l'intervalle $E_{th,H^+/H_2} < E < E_{th,M^{n+}/M}$. Ce domaine peut même être étendu au dessous de $E_{th,H^+/H_2}$ lorsque la cinétique de dépôt est "rapide" et celle de dégagement de H_2 "lente" (Fig. 3a).

Lorsque la cinétique de dépôt du métal est plus "lente", la formation simultanée de M et de H_2 est envisageable (Fig. 3b) avec le risque d'insertion d'hydrogène dans le métal et éventuellement d'inclusion d'hydroxyde $M(OH)_n$ dans le dépôt si le pH interfacial augmente suffisamment pour atteindre le pH de début de précipitation de l'hydroxyde.

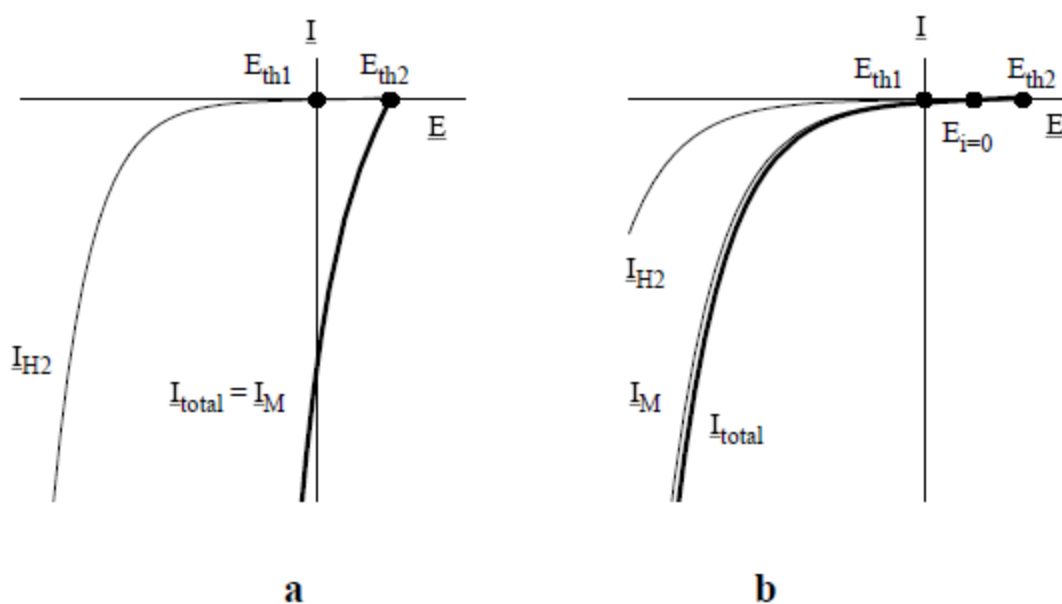


Fig.IL3.10: dépôt électrochimique d'un métal favorable du point de vue thermodynamique.

Notations : $E_{th1} = E_{th, H^+/H_2}$ et $E_{th2} = E_{th, M^{n+}/M}$. Influence des cinétiques des réactions :

a) dépôt en absence de dégagement de H_2 , **b)** dépôt métallique prédominant avec dégagement simultané de H_2

A l'inverse, le dépôt cathodique d'un métal correspondant à un couple redox M^{n+}/M de potentiel $E_{th,M^{n+}/M}$ inférieur à celui de H^+/H_2 ne peut être envisagé, du point de vue thermodynamique, sans dégagement simultané de H_2 (par exemple le dépôt de chrome).

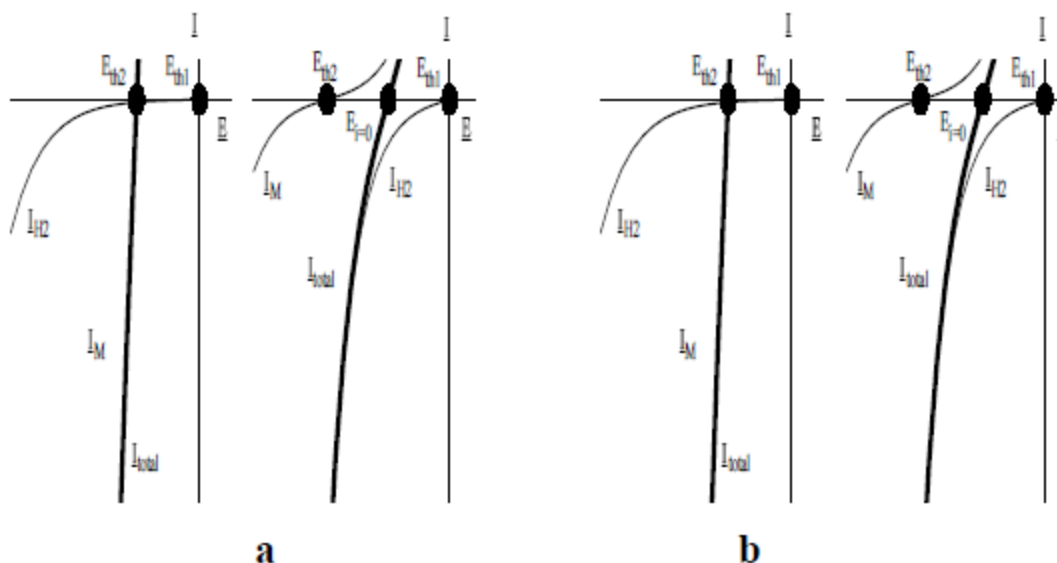


Fig.II.3.11: Dépôt électrochimique d'un métal défavorable du point de vue thermodynamique. Notation de la figure II.3.10. Influence des cinétiques des réactions : **a)** dépôt rendu possible par les cinétiques des réactions, **b)** dépôt difficile voire impossible à obtenir

Lorsque l'écart entre les potentiels thermodynamiques des deux couples redox est trop important (Fig. II.3.11.b) le dépôt du métal devient même impossible. C'est par exemple le cas de l'aluminium qui ne peut être obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de ses sels et est préparé industriellement par réduction électrochimique en milieu sel fondu à haute température[19].

D'autres métaux tels que le zinc et le cadmium, dont le dépôt est défavorable thermodynamiquement, peuvent cependant être obtenus par réduction de leurs sels en solutions aqueuses parce qu'ils présentent une forte surtension de dégagement de dihydrogène ($|\eta_{H_2}|$ élevé en valeur absolue) et que la réaction de formation du métal est "rapide" ($|\eta_M|$ faible en valeur absolue). Le dépôt métallique est dans ce cas favorisé par les cinétiques relatives des deux réactions (Fig. II.3.11.a).

II.4 - Coulométrie, énergétique électrochimique

II.4.1 - Relation quantité de matière, quantité d'électricité

II.4.1.1 - Quantité d'électricité

Lorsqu'un courant d'intensité instantanée $I(t)$ traverse une cellule électrochimique (électrolyseur ou générateur électrochimique) pendant un temps t , la quantité d'électricité mise en jeu est définie par la loi de Faraday comme l'intégrale :

$$Q = \int_0^t I(\tau) d\tau \quad (\text{II .10})$$

Si l'intensité du courant est constante, $I(t) = I$, la quantité d'électricité est :

$$Q = It \quad (\text{II .11})$$

L'unité de quantité d'électricité est le Coulomb (C) ou A s. D'autres unités usuelles sont l'Ampère heure (1 A h $\equiv$ 3 600 C) ou le kA h dans l'industrie.

II.4.1.2- Quantité de matière produite ou consommée électrochimiquement

II.4.1.2. 1- Réaction électrochimique unique

Considérons une espèce chimique X produite ou consommée par une réaction électrochimique dont le bilan peut être écrit formellement



et qui se déroule seule à la surface de l'une des deux électrodes de la cellule d'électrolyse. La quantité d'électricité (II .10) ou (II .11) correspond à la consommation (pour une réaction de réduction) ou la production (pour une réaction d'oxydation) de Q / F moles d'électrons à l'interface électrode / solution (le Faraday est la charge électrique portée par une mole d'électron), et, compte tenu de la stoechiométrie de la réaction (II .12), à la production ou la consommation de nX moles d'espèce X :

$$n_X = x Q / (nF) \quad (\text{II .13})$$

ou, lorsque l'intensité du courant est constante :

$$n_X = xIt / (nF) \quad (\text{II .14})$$

II.4.1.2.2- Réactions électrochimiques simultanées

Lorsque deux ou plusieurs réactions se déroulent simultanément à la surface de l'électrode : la réaction de formation ou de consommation de l'espèce X et une ou plusieurs autres réactions ne mettant pas en jeu l'espèce X et qui sont donc considérées comme des réactions "parasites", le courant total traversant l'électrode peut être écrit de manière formelle comme la somme des

courants partiels correspondant aux différentes réactions : $I(t) = I_X(t) + I_Y(t) + \dots$, où $I_X(t)$ est l'intensité instantanée du courant partiel "utile" pour produire ou consommer l'espèce X. Soit Q_X la quantité d'électricité correspondante. Le nombre de moles n_X d'espèce X consommées ou produites pendant un temps t est donné, d'après la loi de Faraday, par :

$$n_X = xQ_X / (nF), \quad Q_X = \int_0^t I_X(\tau) d\tau \quad (\text{II.15})$$

soit, pour une intensité de courant :

$$n_X = xI_X t / (nF) \quad (\text{II.16})$$

II.4.1.3- Expressions équivalentes de la quantité de matière produite ou consommée

La quantité de matière d'espèce X a été exprimée en nombre de moles dans les relations (II.13 - 16). Elle peut également être exprimée en masse m_X d'espèce X ou en volume v_X occupé par cette espèce, en désignant par M_X la masse molaire de X et par V_X son volume molaire, selon :

$$m_X = n_X M_X, \quad v_X = n_X V_X \quad (\text{II.17})$$

II.4.1.4- Rendement faradique d'une électrolyse

Le rendement faradique ou coulombique de production ou de consommation d'une espèce X au cours d'une électrolyse est le rapport de la quantité d'électricité Q_X qui sert réellement à produire ou consommer l'espèce X pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité qui traverse la cellule pendant le même temps [19] :

$$r_{fX} = Q_X / Q \quad (\text{II.18})$$

Ce rendement est constant en régime d'électrolyse stationnaire puisque l'intensité du courant est dans ce cas elle même constante :

$$r_{fX} = I_X / I \quad (\text{II.19})$$

Le rendement faradique est égal à un si la réaction de formation ou de consommation de l'espèce X se déroule seule à la surface de l'électrode.

Lorsque plusieurs réactions se déroulent simultanément à l'interface électrode / solution, r_{fX} est le plus souvent inférieur à un. Il peut toutefois être supérieur à un dans le cas particulier de réactions simultanées se déroulant en sens inverse (oxydation d'un métal au voisinage de son potentiel de corrosion avec réduction simultanée du proton.

II.4.1.5- Quantité d'électricité nécessaire pour une électrolyse

La quantité d'électricité totale Q nécessaire pour produire ou consommer n_X moles d'espèce X par électrolyse s'écrit d'après (II. 15, 18), en supposant r_{fX} constant:

$$Q = (n_X / x) nF / r_{fX} \quad (\text{II .20})$$

relation exprimable à partir de la masse ou du volume de l'espèce X en utilisant (II .17)

→ Cette relation permet d'écrire de manière équivalente le rendement faradique d'électrolyse à partir du nombre de moles produites ou consommées par passage d'une quantité d'électricité Q dans la cellule ou inversement le nombre de moles d'espèce X produites ou consommées à partir de la quantité d'électricité et du rendement faradique

$$r_{fX} = (n_X / x) nF / Q \Leftrightarrow n_X = x r_{fX} Q / (nF) \quad (\text{II .21})$$

II.4.1.6- Rendement faradique de décharge d'un générateur électrochimique

Lorsqu'on décharge un générateur électrochimique sur un circuit résistif jusqu'à une valeur minimale fixée de la ddp à ses bornes, la quantité d'électricité débitée par le générateur dans le circuit est [19]:

$$Q_{\text{décharge}} = \int_0^{td} I(\tau) d\tau \quad (\text{II .22})$$

td désignant la durée de la décharge.

Le rendement faradique ou coulombique de décharge du générateur électrochimique est alors défini selon:

$$r_{f \text{ décharge}} = Q_{\text{décharge}} / Q_{\text{max}} < 1 \quad (\text{II .23})$$

II.4.2- Relation quantité de matière quantité d'énergie électrique

II.4.2.1- Quantité d'énergie électrique

Lorsqu'un courant d'intensité instantanée $I(t)$ traverse une cellule électrochimique (électrolyseur ou générateur électrochimique), la ddp à ses bornes est notée $U(t) = E^{(+)}(t) - E^{(-)}(t)$. La quantité d'énergie électrique consommée par la cellule d'électrolyse ou débitée par le générateur en décharge pendant un temps t est définie par l'intégrale:

$$W = \int_0^t U(\tau) I(\tau) d\tau \quad (\text{II .24})$$

Cette expression se simplifie en régime stationnaire puisque la ddp et l'intensité du courant sont alors constantes:

$$W = UI t \quad (\text{II .25})$$

L'unité d'énergie électrique est le Joule (J) ou V A s ou encore W s. Cette énergie s'exprime également en W h (1 W h $\equiv$ 3 600 J) ou en kW h dans l'industrie.

II.4.2.2- Quantité d'énergie électrique minimale théorique pour une électrolyse

La ddp U aux bornes d'une cellule d'électrolyse parcourue par un courant I se décompose en régime stationnaire ($U(t) = U$ et $I(t) = I$) selon:

$$U = U_{th} + \sum |\eta| + \sum RI, \quad U_{th} = E_{th}^{(+)} - E_{th}^{(-)} \quad (\text{II .26})$$

où $E_{th}^{(+)}$ et $E_{th}^{(-)}$ désignent les potentiels thermodynamiques des couples redox mis en jeu respectivement dans les réactions d'électrode à la surface de l'électrode positive et de l'électrode négative de l'électrolyseur, $\sum |\eta|$ est la somme des valeurs absolues des surtensions relatives aux réactions d'électrode et $\sum RI$ la somme des termes de chute ohmique dans l'électrolyte, les électrodes si elles sont peu conductrices du courant et le séparateur si la cellule en possède un.

La ddp U ne peut être inférieure à U_{th} et l'on définit l'énergie minimale théorique pour produire ou consommer l'espèce X en régime stationnaire, selon [19]:

$$W_X = \int_0^t U_{th} I_X(\tau) d\tau = U_{th} Q_X \quad (\text{II .27})$$

soit en exprimant Q_X en fonction du nombre de moles d'espèce X consommées ou produites (équation II .15):

$$W_X = (n_X / x) n F U_{th} \quad (\text{II .28})$$

→ W_X représente la quantité d'énergie électrique qui serait suffisante pour produire ou consommer n_X moles d'espèce X si l'électrolyse pouvait être effectuée dans des conditions expérimentales telles que $U = U_{th}$ et $I \approx 0$.

II.4.2.3- Quantité d'énergie électrique nécessaire pour une électrolyse

En pratique, une cellule de production par électrolyse ne peut fonctionner dans les conditions précédentes et la ddp à ses bornes donnée par la relation (II .26) contient des termes de surtension relatifs aux réactions d'électrode et des termes de chute ohmique.

L'énergie électrique réellement nécessaire pour produire ou consommer une quantité donnée de n_X moles d'espèce X par électrolyse en régime stationnaire est le produit de la quantité d'électricité nécessaire (II. 20) par la ddp aux bornes de la cellule U

$$W = \left[n_X / (x_{r_{fx}}) \right] n F U \quad (\text{II .29})$$

relation exprimable à partir de la masse ou du volume de l'espèce X en utilisant (II .17)

→ Dans la relation précédente, ne sont pas prises en compte les pertes énergétiques par effet de chute ohmique dans les amenées de courant de la cellule d'électrolyse. Ces pertes ne sont pas toujours négligeables dans les cellules industrielles, compte tenu des intensités de courant très élevées utilisées.

CHAPITRE III
CHROME ET CHROMAGE

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

III.1- chrome et chromage

III.1.1- Propriétés du chrome

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

III.1.1.1 -Constantes physiques du chrome

Symbole : Cr

Isotopes stables : 50 Cr (4,35 % en masse), 52 Cr (83,79 %), 53 Cr (9,50 %), 54 Cr (2,36 %)

Masse atomique : 52,01.

Masse volumique : 7,2 g.cm⁻³.

Température de fusion : 1 830 ° C.

Coefficient de dilatation : à 20 ° C 7×10⁻⁶ / ° C.

Conductivité thermique du dépôt brut : 12 W.m⁻¹.K⁻¹.

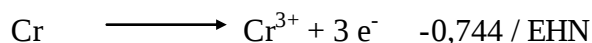
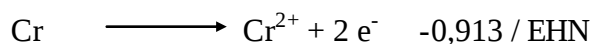
Résistivité du dépôt brut : (30 à 65) × 10⁻⁸ Ω.m.

Cristallisation : cubique centré.

Structure électronique : 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d⁵ 4s¹.

III.1.1.2- Propriétés électrochimiques

Le chrome peut se présenter sous plusieurs degrés d'oxydation : +II, +III, +VI (le chrome II, chrome chromeux, est très peu stable). Le métal est très peu noble (moins que le zinc), et les potentiels normaux sont :



Note : E N H électrode normale à hydrogène

Il y a là, au vu de ces potentiels normaux, une contradiction avec le comportement noble du chrome.

III.1.2 -Propriétés chimiques des dépôts de chrome

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

- les acides : Chromique, Nitrique, Sulfurique, Gluconique, Mantélique, Oxalique, Salicylique, Stéarique ;
- les gaz : Ammoniac, Dioxyde de carbone, Oxygène, air ;
- certains produits : les acides de fruit, le lait, le pétrole, les encres d'imprimerie, le sucre, les huiles lourdes.

III.1.3-Chromage

De manière générale, industriellement, le chromage des pièces à revêtir est réalisé au moyen de solutions dans lesquelles le chrome est au degré d'oxydation six.

A ce degré d'oxydation, le chrome est toxique et a la réputation d'être cancérigène. Cette réputation est bien ancrée dans les esprits, à tel point que c'est elle qui motive en grande partie les décisions concernant les limitations éventuelles de l'utilisation du chrome hexavalent.

Pourtant, d'après les résultats obtenus par l'INRS [22], « il n'est pas possible actuellement, au vu des résultats expérimentaux publiés, de se prononcer sur le potentiel cancérigène du produit ».

Les ions de chrome hexavalent sont générés à partir du trioxyde de chrome CrO_3 , anhydride chromique soluble dans l'eau sous forme d'acide chromique.

CrO_3 est produit à partir de la chromite (FeO , Cr_2O_3), dont les réserves mondiales ont été estimées à 2 700 millions de tonnes (2 000 en Afrique du sud, 600 au Zimbabwe, le reste au Kazakhstan et autres pays tels que la Turquie, les Etats-Unis, la Finlande...) [23].

III.2- Chromage avec électrolyte au chrome hexavalent

III.2.1 -Généralités

Comme nous l'avons vu précédemment, le chrome peut se présenter au degré d'oxydation 6. La solution aqueuse du trioxyde de chrome (anhydride chromique) est appelée acide chromique. En solution dans l'eau, on peut trouver, suivant la concentration C en CrO_3 , des composés différents [24] :

Concentration (mol/L)	Nature du complexe
$C < 10^{-2}$	HCrO_4^-
$10^{-2} < C < 10^{-1}$	$\text{HCrO}_4^- \longrightarrow \text{Cr}_4\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$10^{-1} < C < 1,5$	$\text{Cr}_4\text{O}_7^{2-}$
$1,5 < C < 3,5$	$3 \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2 \text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$3,5 < C < 7,5$	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$
$7,5 < C < 10$	$4 \text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow 3 \text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Le dépôt électrolytique de chrome se fait par réduction des ions chrome à la cathode. La réduction à l'état métallique du chrome hexavalent par électrolyse ne se réalise qu'en présence d'ions catalyseurs tels que SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- etc. Les solutions pures d'acide chromique soumises à l'électrolyse ne donnent lieu à la cathode qu'à un dégagement d'hydrogène et à un dépôt noirâtre.

III.2.1.1 -Mécanismes réactionnels

III. 2.1.1.1- Mécanisme général

Les réactions globales aux électrodes peuvent être schématisées comme suit :

■ A la cathode, trois réactions principales :

- dégagement d'hydrogène par la réaction : $2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$;
- réduction de chrome hexavalent en chrome trivalent (qui ne conduit pas un dépôt métallique) ;
- réduction du chrome hexavalent en chrome métallique.

■ A l'anode :

- dégagement d'oxygène par la réaction :



- oxydation du chrome trivalent formé par la réaction cathodique en chrome hexavalent.

L'ensemble de ces réactions permet de se rendre compte que l'équilibre électrochimique du processus réactionnel sera d'autant meilleur que l'augmentation du pH, provoquée par le dégagement cathodique d'hydrogène sera contrebalancée par la réaction anodique avec formation d'oxygène et que la formation de chrome trivalent à la cathode sera, elle aussi, contrebalancée par l'oxydation anodique du chrome trivalent en chrome hexavalent.

III.2.1.1.2 Approche de la modélisation du phénomène de dépôt

Si, apparemment dans la littérature, l'accord se fait quant aux différentes réactions pouvant se produire sur les électrodes, il n'en est pas de même pour ce qui concerne le mécanisme de formation et de réaction permettant de passer du chrome hexavalent au chrome métallique.

De nombreux auteurs se sont interrogés sur le mécanisme réactionnel permettant d'expliquer le phénomène [25].

Nous ne retiendrons des mécanismes proposés que quelques idées essentielles.

■ Il semble à peu près certain que **cette réduction du chrome hexavalent ne se fait pas par l'intermédiaire du chrome trivalent** : le chrome trivalent formé à la cathode se retrouve intégralement dans la solution s'il n'est pas oxydé en chrome hexavalent lors du processus anodique.

■ S'il n'y a pas d'additifs dans la solution, cet hydroxyde chromeux se décharge à la cathode sous forme de boues noires, mélange d'oxydes, d'hydroxydes et de métal.

■ En présence d'ions du type HSO_4^- on a pu mettre en évidence la formation d'un complexe entre les ions sulfates et l'oxyde de chrome chromeux par pont hydrogène entre l'oxygène de l'oxyde de chrome et l'hydrogène des ions sulfates HSO_4^- .

Ce complexe ainsi formé peut être ensuite réduit à la cathode pour donner un dépôt de chrome métallique et la libération des ions HSO_4^- (rôle de catalyseur).

Il est clair que cette modélisation est encore sujette à pas mal d'évolution dans la mesure où l'expérimentation n'est pas encore venue en support de ces idées. Un travail important dans ce domaine fondamental reste à effectuer.

III.2.1.2 Conditions opératoires

De manière générale, les conditions opératoires pour le chromage, que l'on cherche à faire un chromage pour ses propriétés mécaniques, d'anticorrosion ou décoratives, sont les suivantes :

- composition du bain :
 - acide chromique (CrO_3) : de 250 à 400 g/L,
 - acide sulfurique (H_2SO_4) : de 2,5 à 5 g/L ;
- densité de courant : de 20 à 50 A/dm^2 ;
- température : de 45 à 60 ° C.

III.2.1.2.1 Anodes

Lors des traitements de surface par dépôt électrolytique, les anodes conditionnent la qualité d'un bon dépôt. Dans le cas du chromage, les anodes utilisées sont du type anodes insolubles, le chrome consommé lors du dépôt est rajouté régulièrement sous forme de CrO_3 (solide ou en solution aqueuse).

De manière générale, les anodes utilisées pour le dépôt de chrome sont des anodes en plomb ou en alliage de plomb (tels que Pb-Sb, Pb-Sn). Toutefois, pour des applications bien particulières, il est possible d'utiliser des anodes en fer, en platine, ou en titane platiné. Dans ces applications, il est nécessaire de prendre en compte l'influence du métal de l'anode pour la bonne marche du bain.

En effet, au cours de l'électrolyse, le chrome trivalent formé à la cathode s'oxyde en chrome hexavalent, permettant ainsi de maintenir la concentration de chrome trivalent à des valeurs correctes. Nous reviendrons par la suite sur l'influence des ions Cr^{3+} sur la qualité du dépôt.

Cette réaction d'oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent a été étudiée par de nombreux auteurs. Son rendement est fonction des potentiels réciproques des réactions pouvant se produire, potentiel qui est bien sûr fonction du matériau sur lequel se produit cette réaction (plomb, fer, platine...), mais aussi fonction de son état physique (massif, électrodéposé...) et de son état de la surface (polie, couche d'oxyde formée dans le bain...).

Comme on peut le constater, un grand soin doit être apporté à la nature, la forme, l'entretien des anodes pour assurer un fonctionnement correct des bains.

III.2.1.2.2 Prétraitement

Préalablement au dépôt de chrome, les pièces à traiter doivent subir un traitement qui les rend aptes à recevoir cette couche.

Il existe trois types essentiels de préparation des surfaces : mécanique, chimique ou électrochimique.

Le lecteur consultera utilement pour plus de détails les articles spécialisés de ce traité [26].

La surface de la pièce à chromer doit permettre une bonne adhérence de la couche de chrome qui sera déposée : elle doit être exempte de graisses, d'oxydes et présenter une légère attaque pour être parfaitement saine.

Le dégraissage est une opération courante qui se pratique de manière classique soit par des solutions spécifiques soit, soit par électrolyse.

III.2.1. 3 Avantages et inconvénients

La facilité de réalisation des dépôts, le faible coût d'application, comparé aux autres procédés concurrents, ainsi que le fait qu'il n'y ait pratiquement pas de modification des propriétés du substrat (il est nécessaire toutefois de prévenir la fragilisation du substrat par l'hydrogène) font que le chromage s'avère un traitement de choix dans de nombreuses applications.

Toutefois, le mauvais rendement cathodique (compris entre 10 et 25 % suivant la nature du catalyseur) ainsi que le médiocre pouvoir de pénétration et couvrant rendent délicate sa mise

en œuvre sur des pièces de formes complexes. L'utilisation pour les dépôts de chrome, de composés de chrome hexavalent, produit réputé toxique, peut rendre ce procédé polluant si les mesures de prévention ne sont pas utilisées correctement.

III.3. Chromage avec électrolyte au chrome trivalent

III.3.1 Généralités

III.3.1.1 Complexes du chrome trivalent

Le chrome, par ces degrés d'oxydation divers présente une chimie des plus complexes. Il existe, d'après la littérature, des milliers de composés qui, mis à part quelques rares exceptions, sont des complexes hexacoordonnés.

L'ion de chrome trivalent, avec six molécules d'eau $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, de forme bipyramidale, est un des complexes de ce type les plus stables. Classiquement, les complexes aqueux formés avec les métaux ont une cinétique d'échange rapide entre une molécule d'eau de la sphère de coordination et de la solution. Cet échange est beaucoup plus lent pour les complexes du chrome. Une étude [27] a montré que la constante de vitesse d'échange pour une molécule d'eau dans le cas du complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ était 11 fois plus rapide que pour le complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Historique

Le chrome métallique a été obtenu pour la première fois par électrolyse, grâce à une solution de chrome trivalent. Cette réalisation est le fait d'un Français, Junot de Bussy (1848) [28] dans un travail beaucoup plus général d'obtention d'un certain nombre de dépôts par voie électrolytique. Il confirmait ainsi les travaux d'Antoine Becquerel [29] prédisant qu'il était possible d'obtenir du chrome par électrolyse en utilisant du chlorure de chrome ou éventuellement du sulfate ou nitrate. Dans un brevet français suivant [30], Junot de Bussy (1855) décrit plus en détail le procédé en indiquant en particulier la méthode d'obtention du chlorure de chrome qu'il avait utilisé en 1848, par dissolution d'un oxyde de chrome hydraté dans l'acide chlorhydrique.

Dans le même temps, Bunsen (1854) étudia l'influence de la densité de courant sur l'électrodéposition de chrome à partir d'une solution de chlorure concentré et chaud avec séparation par un vase poreux des compartiments anodiques et cathodiques [31]. Il réussit à obtenir des dépôts de chrome présentant des zones brillantes mais aussi très fragiles.

Par la suite, un certain nombre de travaux furent conduits dans divers pays avec, en France, les travaux de Placet et Bonnet (1901) [32], J. Voisin (1910) [33], A. Recoura (1913) [34].

Dans tous ces travaux, il est apparu l'importance :

- des ions chromeux très instables dans les conditions normales ;
- de l'utilisation de solutions plutôt acides ;
- ainsi que le rôle important que pouvaient jouer les sels d'ammonium.

Au fur et à mesure de l'augmentation de pH se produisent d'une part des réactions complexes (olation, oxolation, polymérisation...) qui conduisent à la formation de composés très complexes, dont certains sont des molécules de grosses tailles, d'autre part la formation de colloïdes et de précipités d'hydroxydes.

Dans le cas de l'électrodéposition du chrome à partir de chrome trivalent, ces composés et la stabilité du complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ font que la réaction de réduction cathodique du chrome trivalent en chrome métallique est d'autant plus difficile et pose un certain nombre de problèmes pour l'obtention de chrome métallique dans de bonnes conditions.

III.3.1.2 Principaux résultats

La couleur des dépôts obtenus en chrome trivalent est légèrement plus sombre que celle du chrome hexavalent qui apparaît plus bleuté.

En effet, comme on peut le constater, les courbes donnant la variation de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de courant pour le chromage à partir de chrome trivalent et de chrome hexavalent sont assez caractéristiques :

- d'une part, la densité de courant minimum permettant l'obtention de chrome métallique est plus faible pour le chrome trivalent que pour le chrome hexavalent ;
- d'autre part, la vitesse de dépôt pour le chrome trivalent est à peu près constante en fonction de la densité de courant.

Ces deux constatations permettent de dire que :

- d'une part, le pouvoir couvrant du chrome à partir de solution de chrome trivalent sera meilleur que pour le chrome hexavalent ;
- d'autre part, le pouvoir de répartition sera bon, l'on évitera ainsi les phénomènes de surépaisseur et les brûlures du dépôt aux fortes densités de courant.

En ce qui concerne la porosité déterminée par le test de Dupbernell, il a été démontré qu'elle augmentait à la fois avec l'épaisseur du dépôt et avec la densité de courant.

La résistance à la corrosion de ce type de procédé (chrome trivalent), comparée à celle obtenue par des dépôts réalisés au moyen de solution de chromage (catalyseur à base de sulfate) est du même ordre de grandeur (lors d'un essai du type CASS test).

III.3.1.3 Caractéristiques des dépôts

Pour chaque type de bain et pour chaque condition d'exploitation, les conditions d'obtention (vitesse de déposition, pouvoir couvrant et de répartition) et les caractéristiques des dépôts obtenus (microdureté, contrainte résiduelle, structure cristalline...) sont différentes. Cela implique que pour chaque utilisation, une adaptation des conditions de dépôt doit être effectuée en fonction de la caractéristique essentielle correspondant à l'utilisation. Toutefois, de grandes lignes peuvent se dégager en ce qui concerne les caractéristiques :

- le rendement électrochimique est de l'ordre de 25 à 40 % pour les bains obtenus par réduction de l'acide chromique, il est nettement inférieur pour les bains de chrome trivalent complexé ;
- le pouvoir couvrant et de répartition est bon pour les bains complexés, mauvais pour les bains de chrome réduit ;
- les dépôts sont noduleux à partir d'une épaisseur supérieure à 10 μm ;
- les dépôts sont micro fissurée et les valeurs des contraintes résiduelles (de l'ordre de 20 à 200 MPa) sont fonction des conditions d'obtention du dépôt (densité de courant, température...) ;
- suivant la nature des bains, les dépôts sont réputés amorphes (Cr complexé), ou de texture (111) (Cr réduit)
- la microdureté de ces dépôts varie de 700 à HV sous une charge de 100 g en fonction de la nature des bains utilisés. La figure 19 présente les indentations Vickers sur des dépôts réalisés avec la formulation utilisant du chrome trivalent obtenu par réduction, par le méthanol, de l'acide chromique [35]. La résistance à l'usure passe pour être inférieure lors d'essais du type Taber à celle du chrome obtenu par des bains de chrome hexavalent.

Il apparaît qu'une caractéristique non négociable des dépôts obtenus en chrome trivalent est leur facilité à voir leur microdureté augmenter de manière considérable lors de traitements thermique. Un certain nombre d'auteurs [36 -39] ont montré que cette microdureté pouvait attendre des valeurs de 1700 à 1900 HV 100 lors d'un traitement thermique à 400-500 °C pendant quelques heures. Cette caractéristique semble liée [36-39] à la formation de carbures de chrome (Cr_7C_3 ou Cr_{23}C_6) en fonction de la température de traitement, en raison de la teneur en carbone des dépôts après sortie du bain (pouvant varier de 0,2 à quelques pour-cent suivant la composition du bain).

La vitesse d'usure de dépôts de chrome trivalent (brut de dépôt), trois à quatre fois supérieure à celle obtenue pour des dépôts obtenus en chrome hexavalent est diminuée d'un facteur 8 à 10 après traitement thermique à 500 et 650 °C.



CHAPITRE IV

ELECTRODEPOSITION ANODIQUE DU CHROME

IV- Electrodéposition anodique du chrome

IV.1-Procède de traitement électrochimique d'effluents, notamment d'effluents de tannerie, comprenant des sels de chrome :

IV.1.1-Préambule: La présente application concerne un procédé de traitement d'effluents, notamment des effluents de tannerie, comprenant du chrome de degré d'oxydation III, caractérisé en ce qu'on soumet lesdits effluents, amenés ou étant à un pH inférieur à 6, dans un réacteur comprenant une anode et une cathode, à une réaction électrochimique de telle manière que le chrome de degré d'oxydation III soit transformé en chrome de degré d'oxydation VI et en ce qu'on récupère les- dits effluents traités.

L'objectif de ce travail est d'adapter dans des domaines applicables à l'échelle industrielle, les paramètres qui influencent l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr (VI) tels que la quantité d'électricité, la concentration du chrome trivalent, la nature du milieu (sulfate ou chlorure), la température et le pH du milieu réactionnel. Ces derniers ont une grande influence sur le rendement chimique (R_c), alors que la quantité d'électricité, le pH du milieu, sont des facteurs déterminants sur le rendement faradique (R_f).

De préférence, on utilise une cathode de faible surface relativement à l'anode en milieu relativement acide ($\text{pH} < 4$). Selon un premier aspect de la présente invention, le réacteur électrochimique apte à transformer les dérivés de chrome trivalent en chrome hexavalent n'est pas muni de membranes échangeuses d'ions ou d'autres séparateurs. Il s'agit donc d'un compartiment unique.

Selon une autre variante préférée, le rapport entre la surface active de la cathode et la surface active de l'anode est compris entre 1/100 et 20/100. L'anode peut se présenter sous la forme d'une plaque en déployé par exemple de titane platiné et la cathode peut se présenter sous la forme d'un fil cylindrique en déployé, par exemple de titane [40]. Dans le cas d'effluents de tannerie, la concentration en chrome varie habituellement entre 1g à 8g de chrome par litre. Cependant, l'invention n'est pas limitée à cette variante et d'autres concentrations de chrome peuvent être envisagées selon la nature et l'origine des effluents.

Le présent travail a pour objet l'étude de l'influence de divers facteurs sur les rendements chimiques (R_c) et faradiques (R_F) de la réaction d'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr (VI), définis par :

- Rendement chimique :

$$R_c = \frac{nCr(VI)_{formé}}{nCr(III)_{initial}} \times 100 \quad (IV.1)$$

$nCr(VI)_{formé}$: nombre de moles du Cr(III) oxydé électrochimiquement.

$nCr(III)_{initial}$: nombre de moles du Cr(III) avant oxydation, c'est-à-dire à l'état initial.

- Rendement faradique :

$$R_F = \frac{Q_{théorique}(A.h)}{Q_{fournie}(A.h)} \times 100 = \frac{n_e \cdot nCr(VI)_{formé} \cdot F}{Q_{fournie} \cdot 3600} \times 100 = \frac{n_e \cdot [Cr(VI)] \cdot V \cdot F}{M_{Cr} \cdot Q_{fournie} \cdot 3600} \times 100 \quad (IV.2)$$

$Q_{théorique}$: quantité d'électricité théorique nécessaire à l'oxydation électrochimique du Cr(III) (A.h) ;

$Q_{fournie}$: quantité d'électricité fournie au système (A.h)

$[Cr(VI)]$: concentration massique en chrome hexavalent (g.L⁻¹)

M_{Cr} : masse molaire du chrome (52 g.mol⁻¹)

F : nombre de faraday (96485,4 C.mol⁻¹ = 26,80 A.h. mol⁻¹)

V : volume de la solution initiale du chrome (L)

n_e : nombre des électrons échangés.

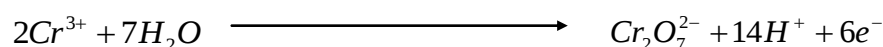
IV.1.2 - Conditions expérimentales :

IV.1.2.1 - Mode opératoire

On réalise l'électrolyse électrochimique à courant imposé sur un volume de bains de tannage de concentration $[Cr(III)]$ initiale, résultant d'une solution de bain de tannage préparée à partir du sulfate du chrome $Cr(III)$ basique à 26 % en Cr_2O_3 "Fluka". Le mélange ainsi obtenu est introduit dans une cellule électrochimique qui est présentée sur la figure IV.1 (voir annexe). Cette cellule est constituée par deux électrodes en déposé de platine et d'un réacteur thermostatique à double enveloppe de 0,1 litre, muni d'un agitateur magnétique à hélice en téflon [41].

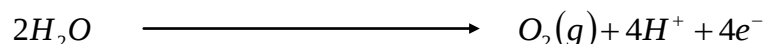
Le système est alimenté par un générateur de courant (Potentiostat **PGP 201**) qui assure l'alimentation de courant au système (voir figure IV.2 annexe). La température constante à $\pm 0,5^\circ C$ du milieu réactionnel est assurée par un bain thermostaté à circulation d'eau interne. Le générateur de courant est piloté par un logiciel informatique « **VoltalMaster 4** » (voir figure IV.3 annexe).

Lors de l'oxydation électrochimique du chrome trivalent en chrome hexavalent selon la réaction suivante :



$$E_1 = 1.333 - 0.1379 pH + 0.0098 \log \left(\frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} \right)$$

Il y a des réactions concurrentes et en particulier l'oxydation de l'eau :



$$E_2 = 1.229 - 0.072 pH + 0.018 \log P_{O_2} ;$$

qui se déroule dans la même zone de potentiel.

Un bon rendement ne peut être obtenu qu'en séparant les deux réactions. Or, la surtension de chaque réaction, c'est-à-dire la différence entre les potentiels minimum observés et théoriques dépend beaucoup de la nature des électrodes utilisés [42,43]. Un choix judicieux du type d'électrode, en particulier son matériau, rend possible l'oxydation du chrome trivalent avant les autres entités chimiques présente en solution

L'anode utilisée est en platine. En revanche l'utilisation d'une électrode en toile de platine est intéressante puisqu'elle catalyse bien la réaction électrochimique d'oxydation. Elle offre une grande résistance à la corrosion et possède donc une longue durée de vie. Elle est insoluble, contrairement aux anodes en chrome, acier, nickel et aluminium, et ne pose pas de problème d'instabilité et de dépôts insolubles, contrairement à l'électrode de dioxyde de plomb [44]. Les caractéristiques des électrodes sont résumées dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Caractéristiques des électrodes utilisées

Type	Nature	Forme	Surface géométrique (Cm ²)	Surface spécifique active (Cm ²)
Anode	platine	toile rectangulaire	-	1.6
Cathode	platine	fil	-	0.1

IV.1.2.2-Contrôle du pH

Les expériences ont été réalisées en maintenant le pH de rejets constant au cours de l'oxydation électrochimique, pour cela le pH de la solution est ajusté par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium afin de ne pas modifier notablement le volume de la solution

IV.1.2.3 - Détermination de [Cr (III)] et [Cr (VI)]

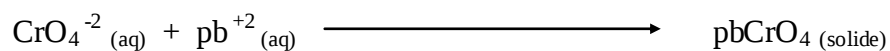
La détermination de rendement chimique et faradique de l'oxydation de Cr (III) en Cr (VI) se fait en dosant le chrome (III) et le chrome (VI) dans la solution avant et après l'électrolyse, à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique de flamme (Perkin Elmer, modèle 3100).

Le dosage du chrome (VI) en solution après électrolyse, dont la concentration est notée $[\text{Cr (VI)}]_f$ se fait comme suit :

1- après oxydation on dose la concentration totale ($[\text{Cr (VI)}] + [\text{Cr (III)}]$) dans la solution par spectromètre d'absorption atomique de flamme.

2- La détermination de la concentration du Cr (III) finale en solution, notée $[\text{Cr (III)}]_f$ est réalisée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme après élimination du Cr (VI) en

solution par précipitation en milieu tampon acétique (pH = 4,6) avec du nitrate de plomb selon la réaction :



et filtration sur une membrane de porosité 0,45 μm .

La concentration finale du chrome hexavalent en solution, notée $[\text{Cr(VI)}]_f$, se fait par simple différence, selon la réaction (IV.3) suivante :

$$[\text{Cr(VI)}]_f = [\text{Cr}]_{\text{tf}} - [\text{Cr(III)}]_f \quad (\text{IV.3})$$

Ou : $[\text{Cr}]_{\text{tf}}$ représente la concentration du chrome totale finale après oxydation.

Après avoir déterminé la quantité de matière de Cr (VI) formé après électrolyse, on calcule les rendements chimiques et faradiques selon les réactions (IV.1) et (IV.2).

IV.1.3 - Influence de l'oxydation électrochimique du chrome (III) en chrome (VI) par divers facteurs

IV.1.3.1 - Effet de l'intensité du courant

La quantité d'électricité joue un rôle primordial dans le processus d'oxydation électrochimique, pour cela nous avons cherché à évaluer l'effet de l'intensité de courant sur l'oxydation anodique du Cr (III) en chrome (VI) de deux solutions de concentration initiale en chrome de 1575 et 1636 mg/l de couleur bleue verte dans une enceinte électrochimique en maintenant la température, à 90 ° C et pH de 3.05 et sont agitées à 500 tr/min dont chacune est électrolysée pendant des durées de 30 min, 60min, 90 min et 240 min en imposant une série d'expérience à densité de courant variant de 0.01 A à 0.9 A. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes:

◆ Concentration initiale des solutions en chrome	1575 et 1636 mg/l
◆ Température du milieu	90 ° C
◆ pH de la solution	3,05
◆ Vitesse d'agitation	500 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	425-380 mV
◆ Surface de l'anode	1.6 cm ²
◆ Volume de solution	0.1 litre

Au début de l'électrolyse, il y a eu formation d'une mousse qui disparaît par la suite. Cette mousse provient probablement de la présence d'acide gras dans le milieu, provenant de la graisse des peaux. Ces produits tensioactifs semblent oxydés au cours de l'électrolyse [40].

A la fin de l'électrolyse, la solution ne contient plus que de Cr (III) et de Cr (VI) sous forme CrO_4^{2-} en solution. Le reste de chrome est contenu dans un dépôt adhérent à la cathode contenant environ 20 % de chrome, ce dépôt (chromite de magnésie ou de calcium très probablement) se dissout dans l'acide sulfurique et la solution obtenue peut être ajoutée à l'électrolyse suivante.

La solution en fin d'électrolyse est jaune clair, parfaitement transparente de pH 4.1 (ce pH est un peu élevé et pourrait avantageusement être diminué par addition d'un peu de H_2SO_4).

Les résultats des électrolyses des deux solutions sont regroupés sur les figures IV.1A, IV.1B, IV.1C et IV.1D, correspondant respectivement aux électrolyses des solutions de concentration 1575 mg/l et 1636 mg/l

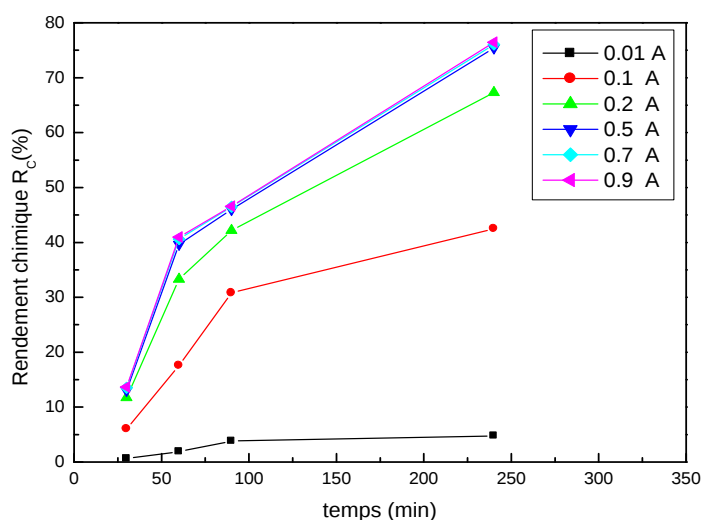


Figure IV.1A: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI en fonction du temps. Influence de l'intensité de courant $C_i=1575$ mg/l

D'après les résultats obtenus dans les figures IV.1A, il apparaît une électrolyse à courant plus faible **0,01 A** permet d'obtenir un rendement chimique allant de **0,63 à 4,76 %** pour des durées d'électrolyse allant de 30 à 240 minutes par contre une électrolyse à courant plus élevé **0,9 A** permet d'obtenir un rendement chimique allant de **13,65 à 76,44 %** pour des durées d'électrolyse allant de 30 à 240 minutes, donc il apparaît nettement que l'augmentation de quantité d'électricité provoque en parallèle l'augmentation du rendement chimique de l'oxydation du chrome III en chrome VI des rejets de bain de tannage. La réduction de l'eau s'effectue préférentiellement à la réduction du chrome VI. L'effet observé peut s'expliquer par le fait que le champ électrique au voisinage de la cathode repousse les ions chromates CrO_4^{2-} . Ceux-ci ne peuvent parvenir à la cathode que par diffusion, phénomène limité par la faible concentration en chrome total. Il est connu également que la réduction du chrome VI en chrome III est difficile alors que la réduction de l'eau ou celle des protons solvatés est facile sur les matériaux à faible surtension d'hydrogène comme le platine [40].

La figure IV.1A, montre aussi qu'un électrolyse sous densité de courant de **0.7 A** et **0.9 A** pendant des durées d'électrolyse allant de 30 à 240 minutes font récupérer des rendements chimiques plus proches allant de **13.52** et **13.65 %** vers **76.06** et **76.44 %**, ce qui rend une variante d'électrolyse préférée à densité de courant comprise entre 0,5 et 1 A pour 0,1 litre de rejet de bain de tannage pour avoir un bon rendement chimique.

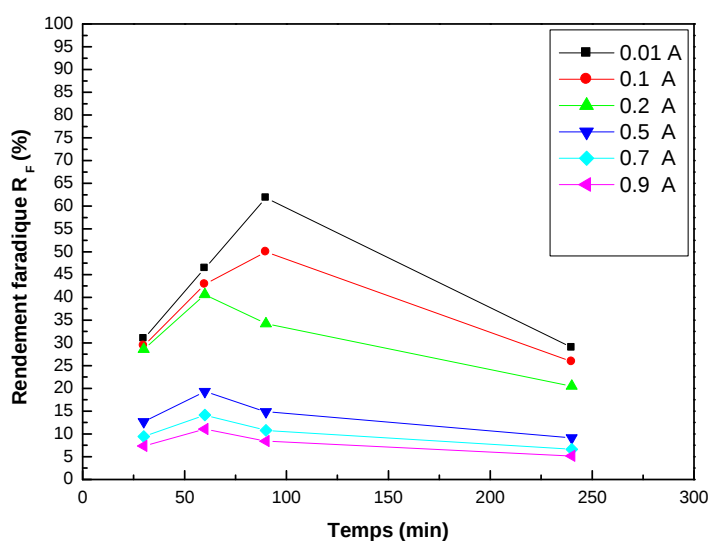


Figure IV.1B: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI en fonction du temps.
Influence de l'intensité du courant
 $C_i = 1575 \text{ mg/l}$

D'après la figure IV.1B, on a constaté que la quantité d'électricité est très influente sur le rendement faradique de l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr (VI), dont une électrolyse à courant plus faible (**0,01 A**) permet d'obtenir un meilleur rendement faradique allant de **30.92 %** à **61.8 %** durant 30 et 90 minutes d'électrolyse par rapport à une électrolyse à courant élevé (**0,9 A**); dont le rendement passe de **7.38 %** à **8.4 %** pour les mêmes durées d'électrolyse précédentes, ce qui rend une variante d'électrolyse préférée à densité de courant comprise entre 0,01 et 0,5 A pour 0,1 litre de rejet de bain de tannage pour avoir un bon rendement faradique.

Pour la solution de rejet de bain du tannage de concentration initiale en chrome de **1636 mg/l**, la figure IV.1C montre la même interprétation que celle marquée pour la figure IV.1A, seulement que l'électrolyse de cette solution un peu concentrée explique l'excès de rendement chimique trouvé, dont une électrolyse à courant faible (**0.01 A**) a pu récupérer **5.25 %** de rendement chimique durant une électrolyse de 240 minutes ce qui veut dire un excès d'environ **0.5 %** par rapport à une électrolyse de solution de **1575 mg/l**, par contre une électrolyse à courant élevé de (**0.9 A**) durant 240 minute a pu récupérer **79.95 %** de rendement chimique ,dont un excès de d'environ **3.5 %** par rapport au cas de la solution précédente.

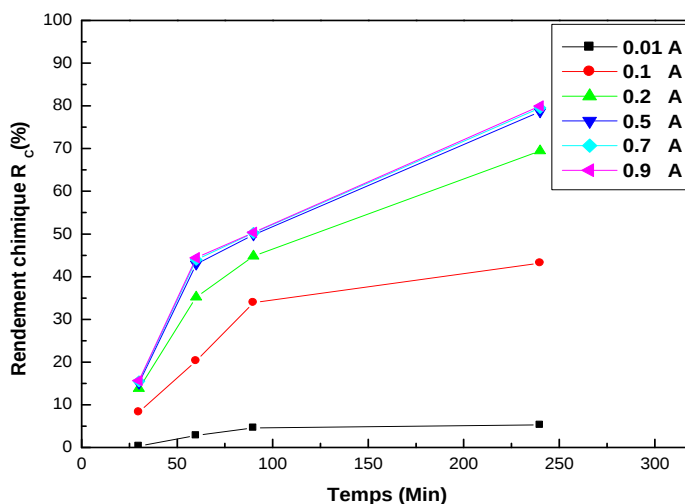


Figure IV.1C: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI.
Influence de l'intensité de courant
 $C_i=1636$ mg/l

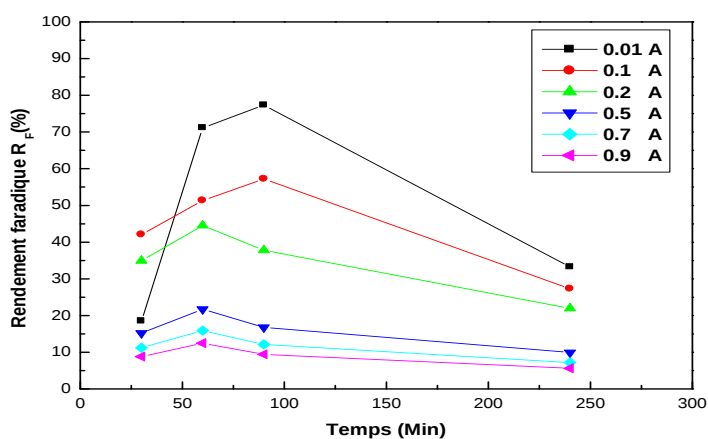


Figure IV.1D: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI.
Influence de l'intensité de courant
 $C_i=1636$ mg/l

Concernant la figure IV.1D qui démontre l'évolution des rendements faradiques à travers des différentes densités de courant ; on peut dire la même chose , on a constaté que la quantité d'électricité est très influente sur le rendement faradique de l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr (VI) , dont une électrolyse à courant plus faible 0.01 A durant 90 minutes a pu récupérer un meilleur rendement de **77.31 %** ,dont un excès de **15.5 %** par rapport à la solution de **1575 mg/l**

IV.1.3.2 - Effet de la durée d'électrolyse

Le courant appliqué est une fonction de la durée de l'électrolyse, donc d'après les résultats expérimentaux extraits de la variante précédente on a pu remarquer l'effet de la durée d'électrolyse sur l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) des solutions précédentes de concentration initiale en chrome de 1575 et 1636 mg/l , on a récupéré toute une gamme des rendements chimiques et faradiques des électrolyses de solutions , à chaque densité de courant et à plusieurs intervalle du temps variant de 30min,60 min,90 min,240 min sachant que les densité du courant allant de 0,01 A jusqu'au 0,9 A dans la même enceinte électrochimique précédente, en maintenant la température d'électrolyse à 90 ° C et au pH de 3.05 en agitant à 500 tr/min.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration initiale des solutions en chrome	1575 et 1636 mg/l
◆ Température du milieu	90 ° C
◆ pH de la solution	3,05
◆ Vitesse d'agitation	500 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	425-380 mV
◆ Surface de l'anode	1.6 cm ²
◆ Volume de solution	0.1 litre

La variante montre les mêmes phénomènes observés précédemment, dont la formation d'une mousse au début qui disparaît par la suite. A la fin de l'électrolyse, la solution ne contient que de Cr (III) et de Cr (VI) sous forme CrO_4^{2-} en solution. Le reste de chrome est contenu dans un dépôt adhérent à la cathode. La solution en fin d'électrolyse est jaune claire, parfaitement transparente de pH 4.1

Les résultats sont regroupés sur les figures IV.2A, IV.2B, IV.2C et IV.2D, correspondant respectivement à l'évolution des rendements d'électrolyses des solutions de concentrations 1575 mg/l et 1636 mg/l à plusieurs durées.

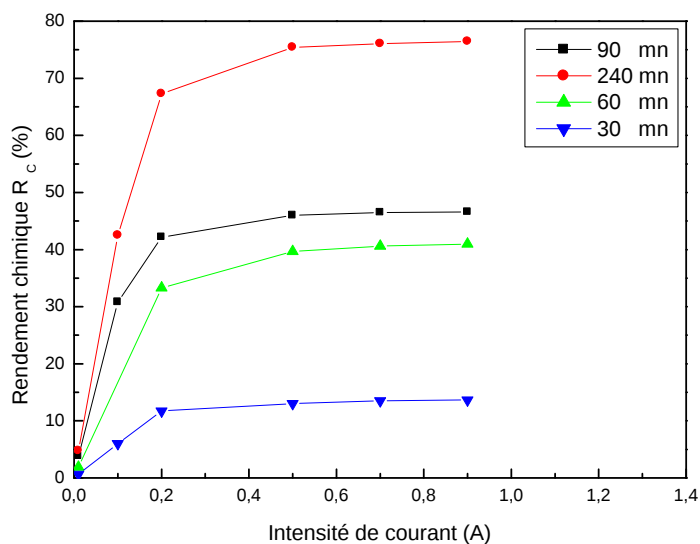


Figure IV.2A: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence du temps $C_i=1575$ mg/l

Le grand rôle dû à l'effet du facteur temps est nettement apparu d'après la figure IV.2A, entre des durées au delà d'une heure et celle au dessous, donc si on prend comme titre de comparaison les résultats d'électrolyse à deux densités de courant **0.2 A** et **0.9 A** durant **30** et **240 minutes**, on a bien constaté une importante différence de **55.5 %** et **62.8 %**, ce qui nous a donné une variante préférée que l'intensité du courant est généralement comprise entre **0,5** et **1 A** par **0.1 litre** et la durée de la réaction électrochimique est de quelques heures.

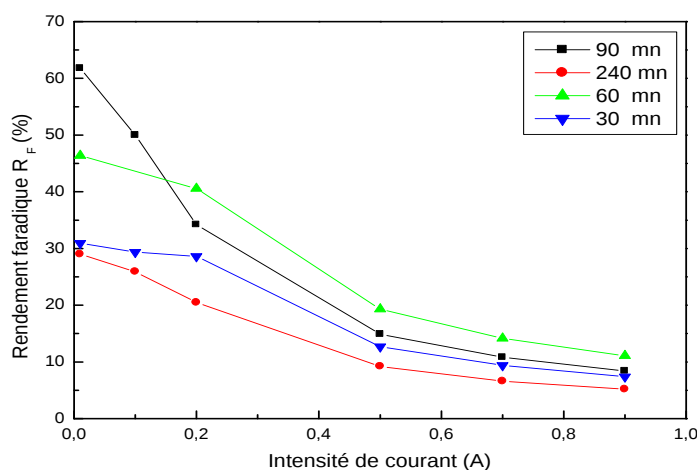


Figure IV.2B: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI. Influence du temps $C_i=1575$ mg/l

D'après la figure IV.2B, on a constaté que le facteur temps joue un rôle inversement proportionnel sur l'évolution du rendement faradique de l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr (VI), seulement la différence n'est pas très grande, donc si on prend comme titre de comparaison les résultats d'électrolyse à deux densités de courant **0.2 A** et **0.9 A** durant **30** et **240** minutes, on calcule une différence de **8.1 %** et **2.2 %**. Donc l'électrolyse à courte durée augmente le rendement faradique de l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr (VI).

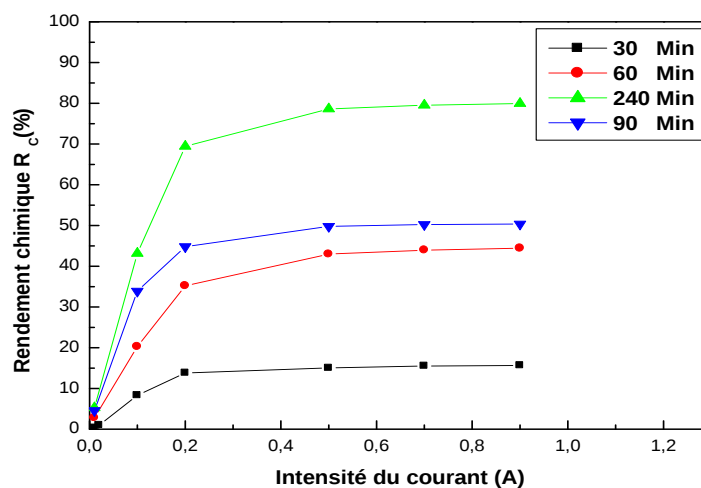


Figure IV.2C: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence du temps $C_i=1636$ mg/l

Pour la solution de concentration initiale en chrome de **1636 mg/l**, la figure IV.2C démontre la même interprétation que celle marquée pour la solution de 1575 mg/l concernant l'effet de la durée d'électrolyse, seulement l'électrolyse de cette solution provoque un excès de rendement chimique, dont une électrolyse à courant **0.2 A** a pu récupérer un excès de **2.1 %** de rendement chimique durant une électrolyse de 240 minutes par rapport à une électrolyse de solution de **1575 mg/l**, par contre une électrolyse à courant élevé de **0.9 A** durant 240 minute a pu récupérer un excès d'environ **3.5 %** par rapport au cas de la solution précédente.

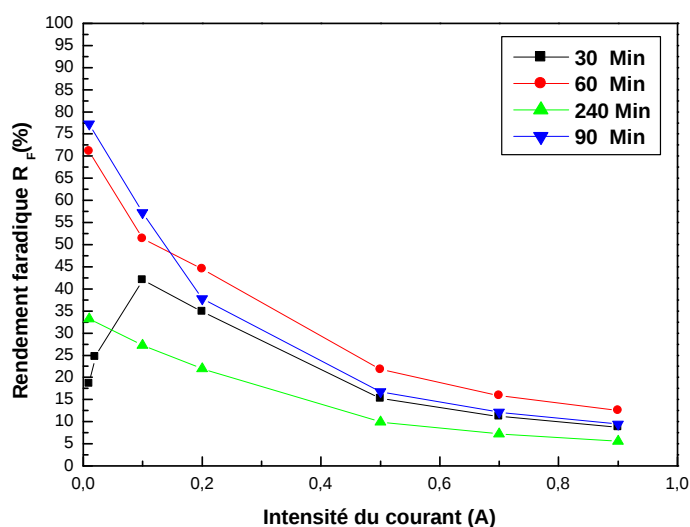


Figure IV.2D: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI en fonction du temps.
Influence de l'intensité du courant
 $C_i = 1636 \text{ mg/l}$

D'après la figure IV.2D, on a constaté les mêmes interprétations que celles extraite de la figure IV.2B, sachant que l'électrolyse de solution à 1636 mg/l à courant élevé **0.9 A** pendant une durée de 240 minutes fait apparaître un excès de **0.44 %**, de rendement faradique, par contre à courant faible pendant la même durée un excès de **1.47 %**

En conclusion, on notera néanmoins qu'une électrolyse de courte durée avec des courants faibles permet d'obtenir un meilleur rendement faradique mais au détriment du rendement chimique.

IV.1.3.3- Effet de la concentration initiale en chrome

Pour caractériser l'oxydation anodique du Cr (III) en Cr (VI), par impulsion du courant nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en chrome, pour se faire on a procédé à l'électrolyse des solutions de bains résiduaire de tannage à concentrations différentes contenant 1575 mg/l, 1636 mg/l, 2050 mg/l, 5060 mg/l de chrome (III) et de 0,1 litre de volume, de couleur bleu verte dans une enceinte électrochimique en maintenant la température d'électrolyse à 90 ° C et le pH à 3.05 avec une agitation de 500 tr/min, sachant que chaque solution est électrolysée à plusieurs densité de courant variant de 0,01 A à 0,9 A durant 240 minutes.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes:

◆ Température du milieu	90 ° C
◆ pH de la solution	3.05
◆ Vitesse d'agitation	500 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	425-380 mV
◆ Surface de l'anode	1.6 cm ²
◆ Durée d'électrolyse	240 mn

Les résultats de cette variante sont regroupés sur les figures IV.3A, IV.3B correspondant respectivement à l'évolution des rendements chimiques et faradiques d'électrolyse des solutions de concentrations 1575 mg/l, 1636 mg/l, 2050 mg/l et 5060 mg/l.

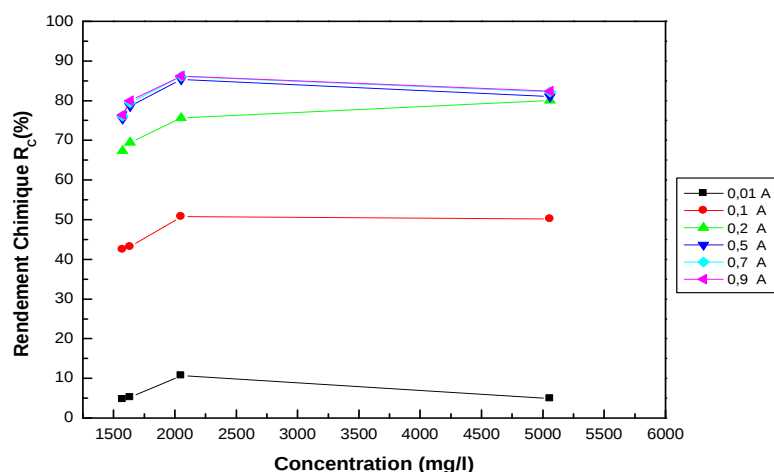


Figure IV.3A: Evolution du rendement chimique du dépôt anodique du chrome VI. Influence de la concentration initiale en Chrome pendant 240 Min

D'après la figure IV.3A, on a constaté que le rendement chimique augmente proportionnellement avec la valeur de la densité de courant et la concentration de solution, seulement que ce rendement a connu une certaine diminution remarquable au delà de 2050 mg/l, dont on a pu remarquer une diminution de **5,8 %** entre la concentration 2050 mg/l et 5060 mg/l pour une densité de courant faible de 0,01 A, par contre une diminution de 3,8 % pour une densité de courant élevée de 0,9 A, donc ça paraît que la concentration idéale de cette oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) se situe entre ces deux concentrations sous une densité de courant comprise entre 0,5 et 0,9 A, sans y aller au delà de ces densités de courant.

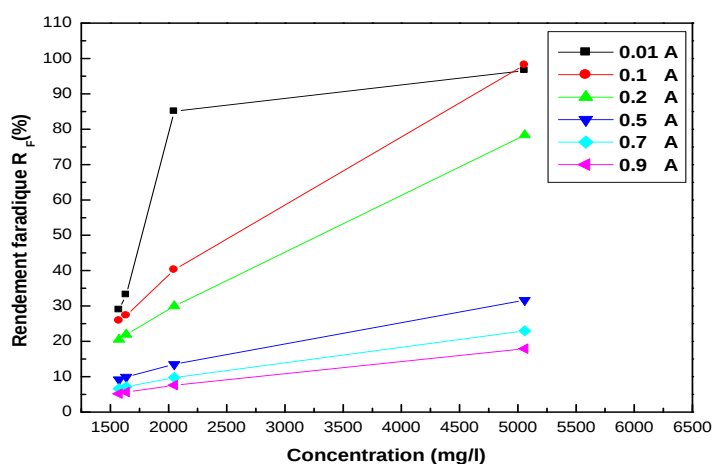


Figure IV.3B: Evolution du rendement faradique du dépôt anodique du chrome VI. Influence de la concentration initiale en Chrome pendant 240 Min

D'après la figure IV.3B, on a constaté que l'augmentation du rendement faradique est inversement proportionnelle à la densité de courant, et proportionnelle à l'augmentation de la concentration des solutions, dont la concentration initiale de la solution favorise l'augmentation du rendement faradique pour la même densité de courant, ce qui veut dire qu'un électrolyse sous densité de courant faible, et sur une solution concentrée fait augmenter le rendement faradique de l'oxydation.

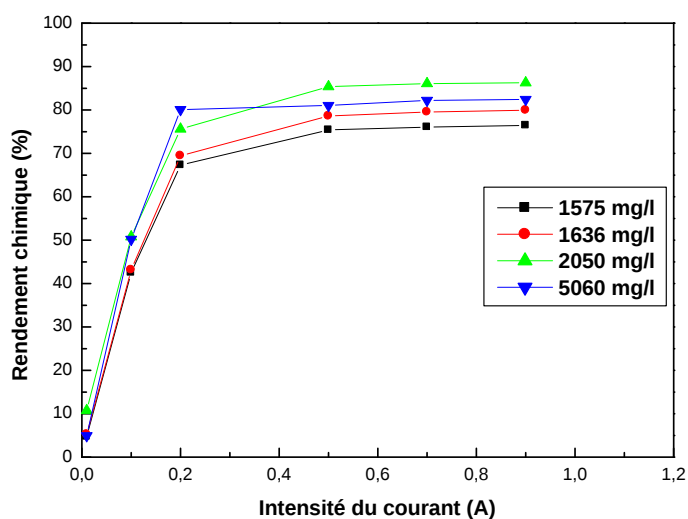


Figure IV.3C: Evolution du rendement chimique en fonction de l'intensité du courant. Effet de concentration initiale en chrome

D'après la figure IV.3C, on s'est mis d'accord que le rendement chimique augmente proportionnellement en fonction de la densité de courant d'une électrolyse à différentes densités de courant pour une solution de concentration déterminée, mais cette augmentation a connu une certaine stabilité au delà de 0,5 A, sachant que l'effet positif de la concentration initiale en chrome par apport au rendement chimique est très remarquable.

Le rendement chimique d'oxydation du Cr III en Cr VI, d'après la figure IV.3C, a connu un renversement du phénomène observé auparavant concernant l'effet positif de la concentration sur le rendement, dont ce dernier a paru plus satisfaisant dans la solution de concentration 2050mg/l.

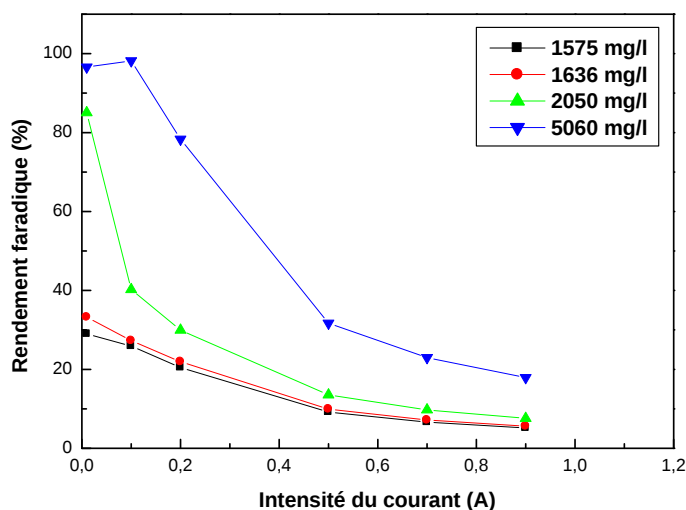


Figure IV.3D: evolution du rendement faradique en fonction de l'intensité du courant
Effet de concentration initiale en chrome

D'après la figure IV.3D, on a constaté que l'augmentation de la densité de courant a fait diminuer le rendement faradique contrairement au rendement chimique, seulement que l'effet de concentration initiale en chrome est très positif pour ce dernier sans renversement du phénomène avec les quatre autres concentrations de solutions.

IV.1.3.4- Effet de la température

La température joue un rôle important dans le processus de l'électrodéposition des métaux. Nous avons cherché à évaluer l'effet de la température sur cette oxydation électrochimique du chrome III en chrome VI, pour le faire, les expériences ont eu lieu dans une cellule électrochimique, en faisant électrolysé une solution de rejet de bain du tannage d'une concentration initiale en Cr (III) de 2050 mg/l à pH 4.3 sous une densité de 0,5 A à des températures suivantes: 40° C , 50° C, 60° C, 70° C, 80° C 90° C , 100° C

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes:

◆ Concentration initiale de solution en chrome	2050 mg/l
◆ Intensité de courant	0,5 A
◆ pH de la solution	4,3
◆ Vitesse d'agitation	500 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	425-380 mV
◆ Surface de l'anode	1.6 cm ²
◆ Durée d'électrolyse	240 mn

Les résultats de cette variante sont regroupés sur la figure IV.4A, correspondant à l'évolution des rendements chimiques et faradiques d'électrolyse d'une solution de rejet de bain de tannage de concentration 2050 mg/l.

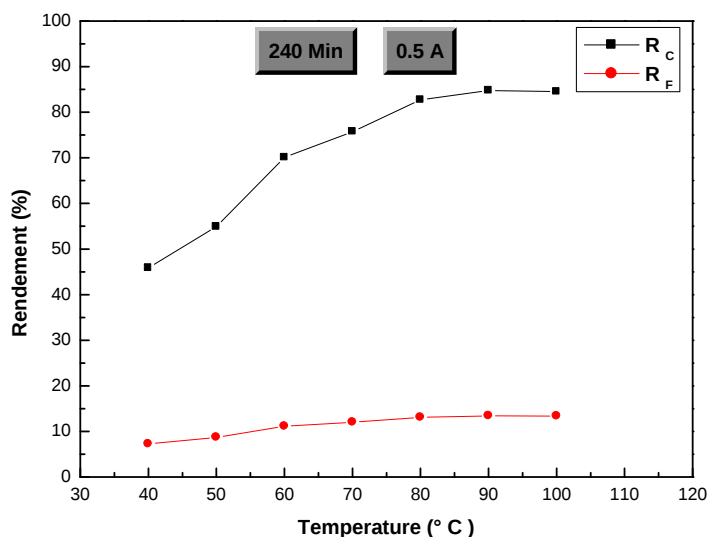


Figure IV.4A: Evolution du rendement chimique et faradique du dépôt anodique du chrome VI
Influence de la température
 $C_i = 2050 \text{ mg/l}$

D'après la figure IV.4A, on a constaté bien que la température du milieu influe positivement sur l'activation de l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr(VI) de rejet sous les conditions opératoires cités ci-dessus, dont son effet positif est concluant sur le rendement chimique et faradique au même temps, seulement que la cadence d'augmentation observée est très élevée sur le rendement chimique que celle du rendement faradique, dont elle est environ **38.6 %** entre 40 ° C et 100 ° C , par contre elle est d'environ 6 % sur le même intervalle concernant le rendement faradique. La figure montre aussi que l'intervalle de la température préféré est environ de 80 °C et 95 °C.

L'ion chromate est récupéré dans un précipité récupéré sous forme de chromate insoluble ; seuls les chromates de baryum et de plomb sont très insolubles. Il est possible d'éliminer quantitativement le Cr (VI) par précipitation de PbCrO_4 à l'aide de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

IV.1.3.4 - Effet des interactions des facteurs

Vu la complexité, la diversité et le manque d'informations du système électrochimique étudié, il est nécessaire d'effectuer une étude préliminaire qui permet de:

- définir les facteurs importants;
- donner une orientation sur le choix du domaine expérimental

Cette étude va servir à faire un criblage dont, on cherche à définir les effets les plus influents sur l'oxydation électrochimique du Cr (III) en Cr(VI) pour pouvoir prendre en compte l'essentiel des facteurs dans une étude plus approfondie; et de déterminer le niveau que doit prendre chaque facteur pour maximiser les rendements chimique et faradiques , ce qui va servir à garder ou à modifier le domaine expérimental dans une deuxième étude .

Il est à noter qu'il pourrait y avoir une possibilité d'interaction, entre la densité de courant, la concentration de solution en chrome, en suivant les meilleures conditions d'évolution des rendements faradiques et chimiques sur les solutions de concentration en chrome **1575 mg/l**, **1636 mg/l**, **2050 mg/l**, **5060 mg/l** ,en faisant varier la densité de courant de **0.01 A**, **0.1 A**, **0.2 A**, **0.5 A**, sous une température de 90 ° C pendant une durée de 240 minutes

Les résultats sont regroupés sur la figure **IV.5A** et **IV.5C**, correspondant à l'évolution des rendements chimiques et faradiques d'électrolyse d'une solution de rejet de bain de tannage en fonction de la densité du courant et la concentration de solution en chrome.

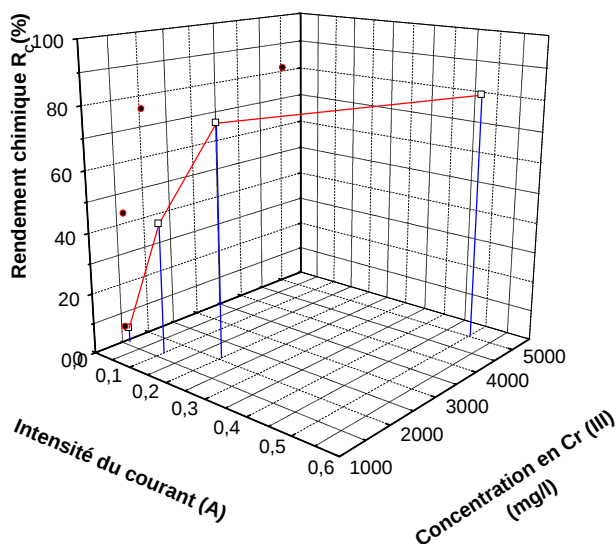


Figure IV.5A: Evolution du rendement chimique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes

D'après la figure IV.5A, on a constaté que l'effet de cette interaction est très apparent dont le rendement chimique augmente en faisant augmenter la concentration en chrome et la densité de courant en parallèle, dont le taux d'augmentation du rendement chimique **38.4%** est très remarquable entre l'électrolyse de la solution de concentration 1575 mg/l sous une densité de 0,01 A, et celui de l'électrolyse de la solution de concentration 1636 mg/l sous la densité de 0,1 A. dont il paraît bien que les meilleures conditions de cette interaction des facteurs sont de concentration de 5060 mg/l sous une densité de 0,5 A pendant une durée de 240 minutes dont le rendement a atteint **81.02 %**. Il apparaît d'après la figure IV.5B que ces conditions d'interaction entre les facteurs résultent un rendement faradique meilleur qui dépasse **30%**.

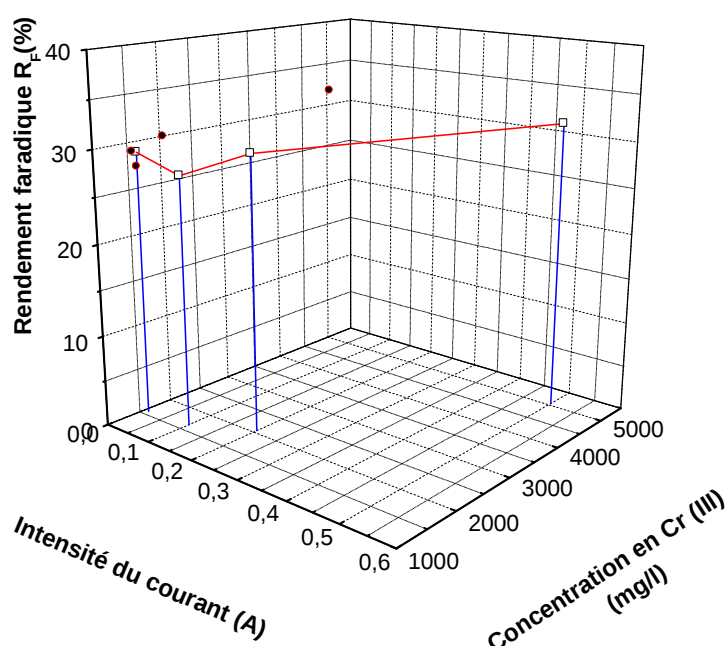


Figure IV.5B: Evolution du rendement faradique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes

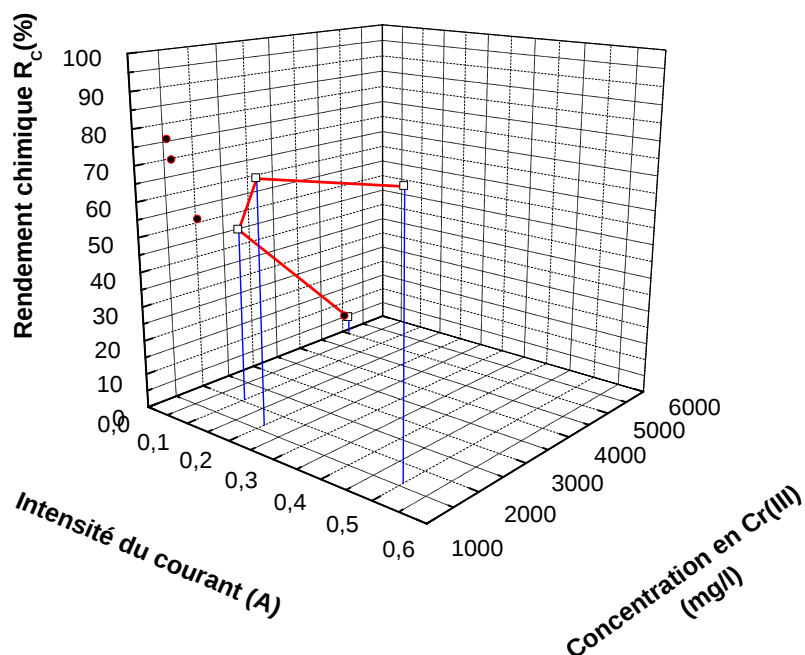


Figure IV.5C: Evolution du rendement chimique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes

D'après la figure IV.5C, on a constaté que l'interaction entre l'augmentation de concentration de solution, en faisant diminuer la densité de courant, fait provoquer une diminution de rendement chimique en parallèle, dont le taux de diminution est très remarquable (**45.8 %**) entre une électrolyse de solution de concentration 2050 mg/l sous une densité de 0.1 A et celle d'une électrolyse de la solution de concentration 5060 mg/l sous la densité de 0.01 A. Il apparaît bien que les meilleures conditions de cette interaction des facteurs soient de concentration de 1575 mg/l sous une densité de 0.5 A pendant une durée de 240 minutes dont le rendement chimique a atteint **75.4 %**

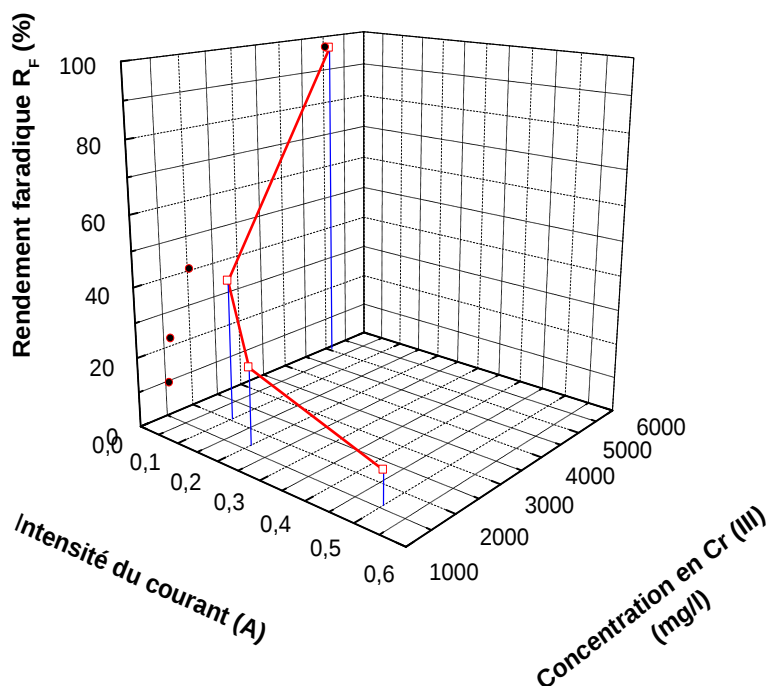


Figure IV.5D: Evolution du rendement faradique en fonction de l'interaction entre la densité du courant et la concentration en chrome durant 240 minutes

Concernant la figure IV.5D, on a bien noté qu'une électrolyse à faible densité de courant de 0,01 A, d'une solution concentrée 5060 mg/l a obtenu un rendement faradique élevé qui se rapproche de 100 %, par contre une électrolyse d'une solution à faible concentration en chrome 1575 mg/l à densité de courant élevée de 0,5 A, a récupéré un rendement faible qui se rapproche de 15%.

Conclusion :

Il est clair que les rendements électrochimiques dans le travail de ce chapitre donnent des valeurs satisfaisantes, dont le rendement chimique R_C atteindre dans certaines variantes **86%**, par contre le rendement faradique lui-même atteindre **98%**, c'est un atout qui nous dirige vers une conclusion finale de ce travail sous forme des variantes préférées ou bien des conseils opératoires à suivre :

* L'intensité de courant favorise très bien le rendement chimique de l'oxydation du chrome III en chrome VI, dont une variante préférée est conseillée de travailler à des densités de courant comprises entre 0,5 et 1 A sous une température d'environ 90 °C.

* Inversement, la densité de courant fait diminuer le rendement faradique de l'oxydation, donc pour avoir de bon rendement faradique, il est conseillé de travailler avec des densités de courant faible, dont il est préféré de choisir une valeur comprise entre 0,01 et 0,5 A.

* La durée d'électrolyse est un facteur primordial dans ces cas d'électrolyse, dont le travail pendant des heures donne l'occasion d'avoir plus de rendement chimique, par contre la réduction de cette durée fait inversement augmenter seul le rendement faradique de l'oxydation.

* L'électrolyse par une densité de courant élevé sur une solution concentrée fait récupérer un meilleur rendement chimique, donc il est conseillé de travailler sur des solutions de concentration qui ne dépasse pas 2050 mg/l sous des densités comprises entre 0,5 et 0,9 A, par contre un travail sous densité de courant faible dans une solution concentrée fait augmenter le rendement faradique d'oxydation.

* Chacun des rendements chimiques et faradiques de l'oxydation augmente en parallèle avec l'élévation de la température du milieu, seulement l'allure d'augmentation est très accentuée pour le rendement chimique, dont il est conseillé d'adopter une température comprise entre 80 et 95 °C.

* L'interaction entre les différents facteurs d'électrolyse de l'oxydation exige une concentration de solution élevée sous des densités de courant élevés pendant une durée prolongée sous une température de 90 °C pour avoir un meilleur rendement chimique et faradique, dont une variante préférée est de travailler sur une solution de concentration de 5060 mg/l à 0,5 A pendant une durée de 240 minutes

* Les interactions entre les facteurs apprécient bien le rôle de l'intensité de courant, dont un travail d'électrolyse en augmentant la concentration des électrolytes et en faisant diminuer l'intensité du courant pendant une durée de 240 mn conduit à diminuer le rendement chimique. Cette interaction fait sortir une variante qui demande une concentration 1575 mg/l sous une densité de 0,5 A pendant 240 minutes à 90°C.



CHAPITRE V

ELECTRODEPOSITION CATHODIQUE DU CHROME

V.1-Électrodéposition cathodique du chrome

V.1.1-Introduction

Bien que largement exploitée industriellement dans le domaine des traitements de surfaces [45,46], la pratique des dépôts électrolytiques est relativement récente en micromécanique. C'est pourtant une alternative originale et complémentaire aux procédés de gravure pour la microfabrication de microstructures tridimensionnelles. Elle possède de nombreux atouts, comme sa compatibilité avec les autres techniques de microfabrication, sa vitesse de dépôt élevée, sa fiabilité dans l'élaboration de motifs tridimensionnels et son grand éventail d'applications, puisque de très nombreux types de métaux et d'alliages peuvent être utilisés. Nous pouvons citer les connexions d'indium ou d'alliage plomb-étain par « flip-chip » [47], les interconnexions tridimensionnelles par dépôt de cuivre [48], les dépôts magnétiques de cobalt-nickel [49] ou encore la fabrication de microbobines de cuivre [50]. Aussi assiste-t-on à une multiplication des publications consacrées au développement de ce procédé dans le domaine de la microphysique [51, 52,53].

V.1.2-Principe :

Rappelons le principe général du dépôt électrolytique. L'échantillon sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique. Il baigne dans un électrolyte, solution chimique contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive (Figure V.1). La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers l'échantillon. L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M, suivant la réaction :

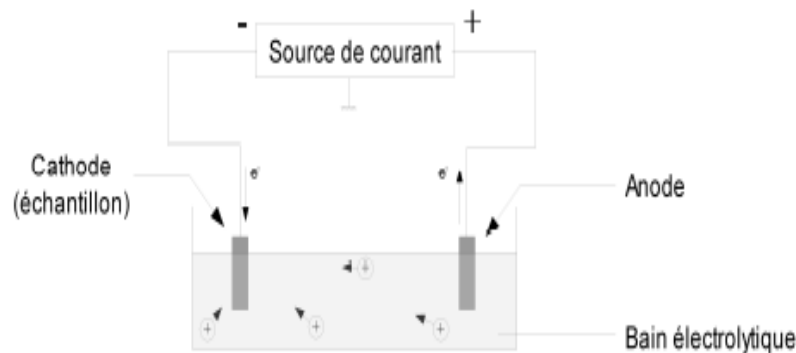
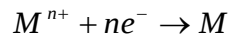
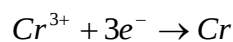


Figure V.1 : Principe du dépôt électrolytique

Dans le cas du chrome trivalent que nous utilisons, la réaction est la suivante :



Elle ne peut avoir lieu qu'en présence d'un catalyseur, l'acide sulfurique. Un bain industriel standard est une solution aqueuse de composition :

- 250 g/l d'oxyde de chrome Cr_2O_3
- 2,5 g/l d'acide sulfurique H_2SO_4

Le rapport en masse $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ doit rester voisin de 100 afin d'optimiser le rendement [45,46]. Cette solution présente un pH voisin de 1,3.

Plusieurs paramètres agissent sur la qualité et la vitesse du dépôt [54] :

- la concentration du bain en ions
- les proportions relatives de ses constituants
- sa température
- la densité surfacique de courant au niveau de la cathode
- la nature et la qualité du substrat (cathode)
- le positionnement, la forme et la nature de l'anode
- la géométrie de l'ensemble

L'agitation de la solution est nécessaire afin d'éviter l'appauvrissement en ions au voisinage de la cathode. Les difficultés que l'on rencontrera sont dues à l'échelle à laquelle nous travaillons : des surfaces de quelques dizaines ou centaines de microns de côté et des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de microns. Le premier point, des surfaces très réduites, rend difficile le contrôle rigoureux de la densité de courant effectivement vue par la surface de dépôt. Le second point amène des difficultés au niveau des contraintes internes au dépôt de chrome. Ici, les épaisseurs recherchées sont de l'ordre de la vingtaine de microns.

Nous voyons donc qu'il est important de contrôler précisément le procédé d'élaboration de la microstructure de base en étudiant l'influence respective de chaque paramètre.

V.1.3-Dépôts électrolytiques de chrome

Les tests destinés à élaborer le procédé d'électrodéposition ordinaire en chrome ont été faits sur des cathodes en AcierXC48 de forme ronde circulaires encastré de surface active $S=1\text{cm}^2$, dans des résines de mêmes formes échangeables (figure V.1.annexe) compatibles à être placés sur une électrode de travail tournante EDI101 (figure V.2.annexe)

V.1.3.1-Nature et composition des aciers utilisés

C'est un acier spécial au carbone symbolisé par les normes internationales par : UNI : C45
AFNOR : XC48

V.1.3.2-Analyse type de l'acier XC48 :

	C %	Mn %	Si %	P %	S %
XC48	0.45-0.51	0.5-0.8	0.15-0.35	0.03	0.035

V.1.3.2.1-Propriétés

Acier électrique mi-dur de haute qualité pouvant être utilisé à l'état recuit, à l'état traité, ou à l'état trempé superficiellement.

V.1.3.2.2-État d'emploi

L'acier XC48 est souvent utilisé à l'état recuit. Il est légèrement plus dur que l'acier XC 42. En outre, il est très souvent employé pour l'exécution de pièces trempées superficiellement, par exemple, par trempe haute fréquence : on obtient une dureté supérieure à 58 Rc, ce qui est très suffisant dans de nombreux cas. Bien entendu, on peut également le traiter par trempe et revenu dans le cas de pièces de petites dimensions.

V.1.3.2.3-Caractéristiques

Cet acier satisfait aux conditions de la norme XC 48. Il assure donc :

40 < d ≤ 100mm				100 < d ≤ 160mm				160 < d ≤ 250mm			
Rp0.2 N/mm ² min	R N/mm ²	A % min	KCU J/cm ² min	Rp0.2 N/mm ² min	R N/mm ²	A % min	KCU J/cm ² min	Rp0.2 N/mm ² min	R N/mm ²	A % min	KCU J/cm ² min
325	620-740	16	35	305	600-730	16	30	295	580-720	15	30

V.1.3.2.4- Etude morphologique de la surface de l'acier XC48

La morphologie de la surface de l'acier a été étudiée par microscopie électronique à balayage dont on a pu récupérer la figure ci-dessous :

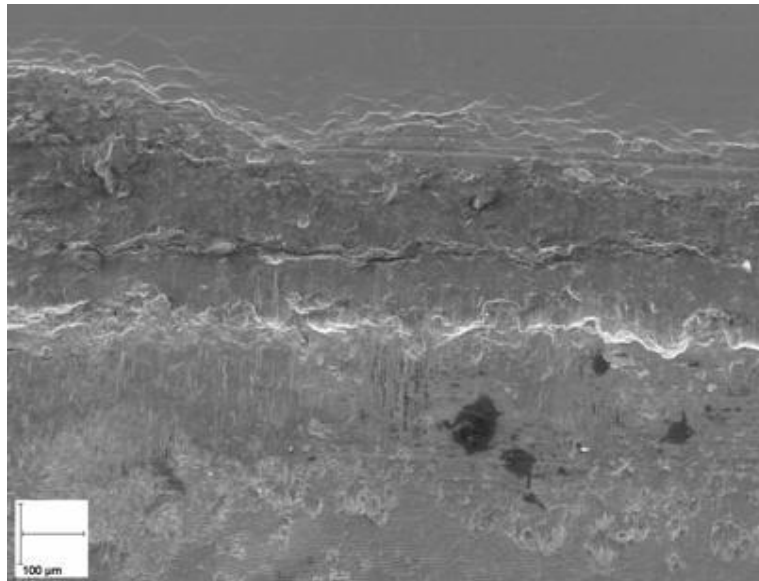


Fig.V.2- Observations en microscopie électronique à balayage de la surface de l'acier XC48

V.1.3.3-Montage expérimental

L'échantillon plongé dans l'électrolyte doit être maintenu dans une position fixe, particulièrement vis-à-vis de l'anode. Le maintien de l'anode et la cathode et la fixation de leurs positions et orientations sont assurés par des passages d'électrodes sur le couvercle de la cellule électrochimique. L'anode est constituée d'un fil de platine, matériau résistant à l'agressivité de l'électrolyte. Un autre point important est la régulation de la température, assurée par un passage de l'eau chaude entre les deux parois de la cuvette. Un agitateur magnétique homogénéise la solution en température et en composition. Le montage expérimental est le même utilisé dans le chapitre V.3.annexe)

V.1.3.4-Protocole expérimental

On a choisi pour une composition de bain fixée, de faire varier les paramètres que soit le courant et la température ainsi que le choix d'électrodes. Les caractéristiques du bain utilisé sont :

- 100 g d'eau déionisée H_2O
- 20 g d'oxyde de chrome Cr_2O_3 (soit 200 g/l en poudre)
- 0,2 g d'acide sulfurique H_2SO_4 pour ajuster le pH de l'électrolyte
- Electrode auxiliaire : fil de platine
- Electrode de référence en calomel
- Solution de pH=2,03

Nous voyons que le rapport en masse Cr_2O_3 / H_2SO_4 est de 100

V.2- Influence de l'électrodéposition par divers facteurs

V.2.1- Effet de la densité du courant

La densité du courant joue un rôle primordial dans le processus d'électrodéposition électrochimique des métaux ; en faisant réduire le chrome (III) en chrome métallique sur l'électrode du travail acier **XC48**. Pour cela nous avons cherché à évaluer l'effet de la densité du courant sur la réduction cathodique du Cr(III) d'une solution à concentration initiale en chrome de **9027 mg/l** dans une enceinte électrochimique ; en maintenant la température du milieu à **22 ° C** et le pH à **1,3** sous une agitation de 800 tr/mn, dont on a procédé à des séries d'électrolyses pendant des durées de 30 mn, 60 mn, 90 mn, 120 mn, 180 mn en faisant renouveler l'électrolyte à chaque fois, en faisant un balayage en densité de courant faible, - 0.1 A/cm² , - 0.3 A/cm² et -0.5 A/cm².

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration initiale en chrome	9027 mg/l
◆ Température du milieu	22 ° C
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 560 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm ²

Les résultats d'électrolyses sous ces densités de courant sont regroupés sur la figure **V.1A**, correspond à l'électrolyse de solution à concentration 9027 mg/l

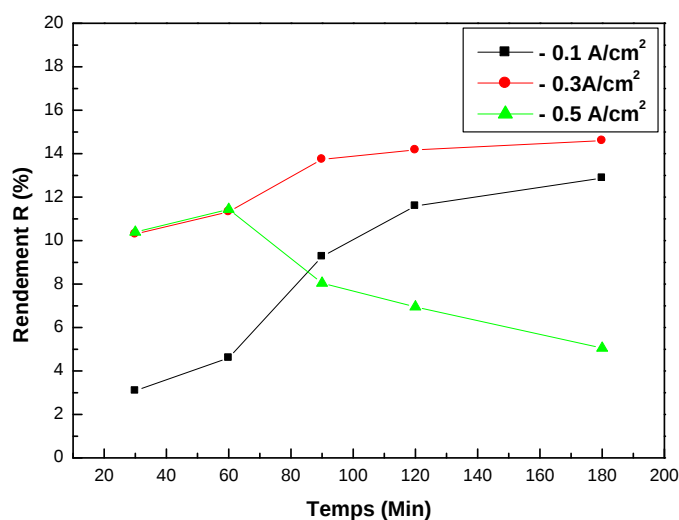


figure V.1A: Evolution du rendement en fonction de temps.
Effet de la densité du courant
 C_i 9027 mg/l

D'après la figure V.1A, on remarque nettement que l'effet d'augmentation de la densité du courant est positif sur le rendement de la réduction cathodique du chrome (III), bien que les rendements soient faibles et inférieur à 15 %, donc le rendement de dépôt du métal pendant une électrolyse de 30 minutes à -0.3 A/cm^2 est supérieur à celui de -0.1 A/cm^2 pendant la même durée de 7,2 %, par contre cette différence de rendement a diminué en dépassant 120 minutes d'électrolyse, d'où la différence du rendement a descendu jusqu'à 1,7 % durant 180 minutes d'électrolyse.

Les rendements sont faibles par le fait que l'électrolyse provoque des réactions électrochimiques secondaires au sein de la cathode, probablement la réduction des protons existant en solution d'où un dégagement des gaz d'hydrogène

Le balayage à densité de courant un peu élevé -0.5 A/cm^2 provoque un rendement de réduction très proche que ce provoqué par la densité -0.3 A/cm^2 , seulement que l'extension de la durée de balayage au delà de 60 minutes fait descendre les rendements de réduction, au dessous des rendements de réductions provoqués par les densité de courant -0.1 et -0.3 A/cm^2 , donc il est clair que de point de vue économique de ne pas exsuder à des balayages à grandes densités de courant pendant des longues durées d'électrolyse, dont ceci fait baisser le rendement de réduction de chrome (III) sur le substrat.

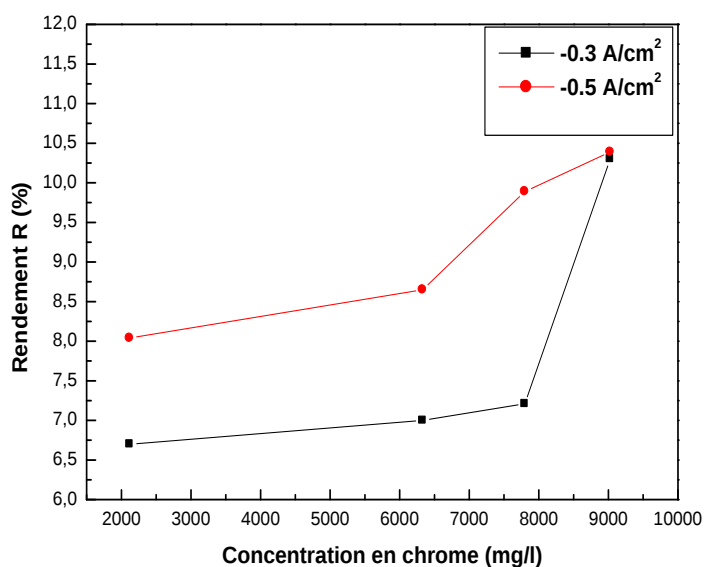


figure V.1B: Evolution du rendement en fonction de la concentration en chrome pendant 30 minutes à 22 ° C
Effet de la densité du courant

La figure montre que la différence des rendements de réduction entre les balayages à -0.5 et -0.3 A/cm² des électrolytes à diverses concentrations en chrome est faible et comprise entre 1 et 2 %, bien qu'on soit d'accord que son effet est positif, seulement ce dernier s'abaisse en arrivant à des rendements proches, tout en augmentant la concentration initiale en chrome des électrolytes et c'est le cas observé pour une électrolyse d'une solution à 9027 mg/l par les densités de courant -0.3 et -0.5 A/cm² où les rendements sont **10.30 %** et **10.39 %**, dont une différence de **0.09 %** pendant 30 minutes à température ambiante. C'est une conclusion à dire que les rendements des dépôts du métal des électrolytes concentrés n'ont pas été influencés par l'intensité de courant de balayage.

Grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail en acier a pu enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

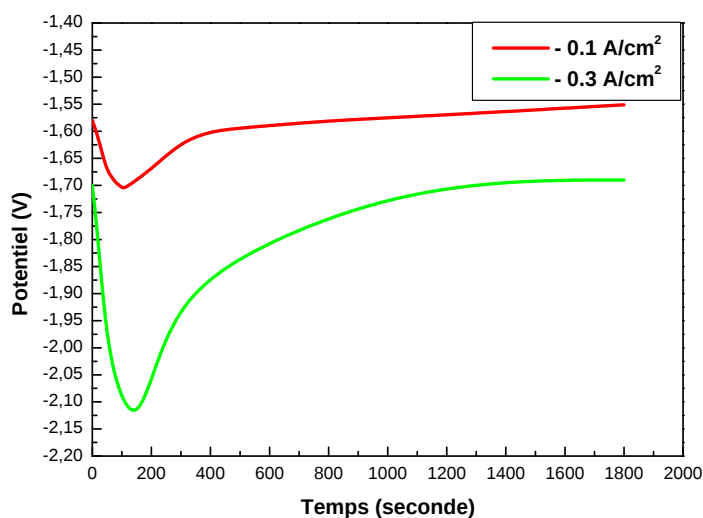


Figure V.1C: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 9027 mg/l pendant 30 minutes à 22 ° C

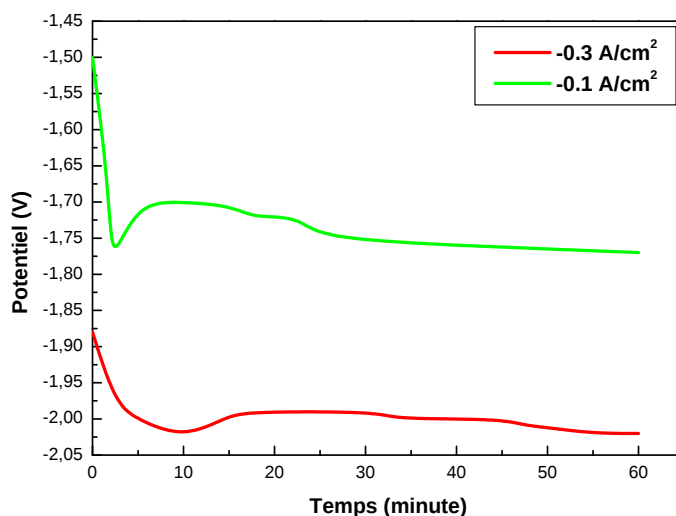


Figure V.1D: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 9027 mg/l pendant 60 minutes à 22 ° C

En augmentant la densité du courant de 0,1 à 0,3 A/cm² (figure V.1C et V.1D), on voit apparaître un minimum de potentiel (maximum de la valeur absolue de la surtension) avant le deuxième palier : qualitativement ce « pic de nucléation » correspond en galvanostatique au minimum de densité de courant observé en régime potentiostatique, bien que les conditions de variation de potentiel, de nucléation et de diffusion soient assez différentes. D'après la figure V.1C on voit que plus la densité de courant appliquée augmente, plus le potentiel correspondant au pic diminue (augmente en valeur absolue).

Après la nucléation la surtension rediminue légèrement en valeur absolue pour atteindre un palier presque horizontal : la croissance des germes (dépôt sur acier XC48) à partir de réduction des cations Cr^{II} en Cr métallique.

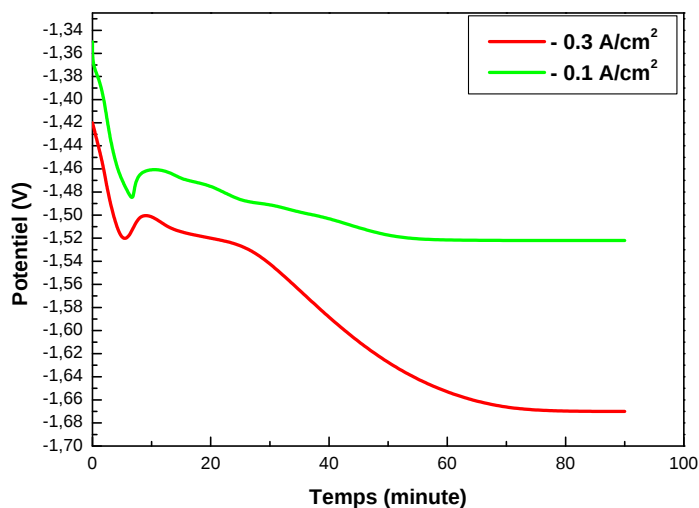


Figure V.1E: Courbes chronopotentiométriques pour des densité de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 9027 mg/l pendant 90 minutes à 22 ° C

La méthode des dépôts du métal chrome sur l'acier utilisée, peut donner des renseignements sur les différentes étapes du dépôt et cela grâce aux sauts de potentiels observés sur les figures électrochimiques. Pour les valeurs comprises entre 0,1 et 0,3 A/cm² (figure V.1E) on observe deux paliers : le premier très incliné, est situé à un potentiel supérieur à - 1,5 V (ECS), le seconde au voisinage de -1,45 et -1,52 V (ECS).

La réduction de chrome III se présente donc comme un système électrochimique à deux étapes, mais dont les temps de transitions sont difficiles à mesurer avec précision, surtout le premier qui semble correspondre à une étape irréversible. Ce qui montrera que dans ce cas le deuxième temps de transition correspond à la réduction du Cr^{II} en Cr métallique.

Une autre solution du chrome de concentration initiale **7800 mg/l** a subi des balayages à différentes densités de courant allant de - 0.005,- 0.01,- 0.1, - 0.15,- 0.2 A/cm² pendant une durée fixe de 30 minutes, en maintenant la température du milieu à **50 ° C** et le pH à **1,3**, en faisant agiter la solution à 800 tr/mn, tout en renouvelant l'électrolyte à chaque fois. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration initiale de solution en chrome	7800 mg/l
◆ Température du milieu	50 ° C
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 570 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm ²
◆ Temps d'électrolyse	30 mn

Les résultats de balayage sous ces densités de courant sont regroupés sur la figure **V.1F**, correspond à l'électrolyse de la solution à concentration 7800 mg/l

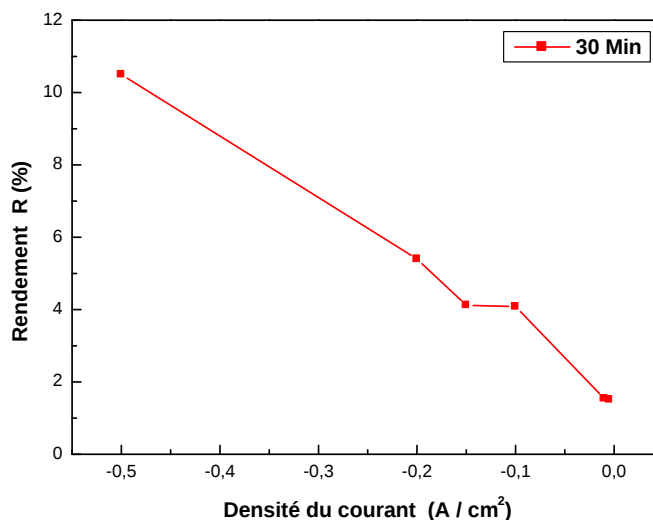


figure V.1F: Evolution du rendement en fonction de la densité de courant d'une solution de concentration C_i 7800 mg/l à 50 °C

Toujours l'électrolyse a confirmé l'effet proportionnel de la densité de courant sur l'augmentation de rendement de la réduction cathodique du chrome (III), néanmoins cet effet n'a pas une grande influence d'où les faibles taux de rendements obtenus. A titre d'exemple un balayage par une densité de courant -0,2 A/cm² fait gagner **1,3 %** de rendement par rapport à un balayage par une densité de -0,1 A/cm². Ce qui donne l'intension de ne pas exagérer à atteindre des grandes impulsions de courant d'électrolyse dans le cas de ces dépôts métalliques.

Les expériences ont permis et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

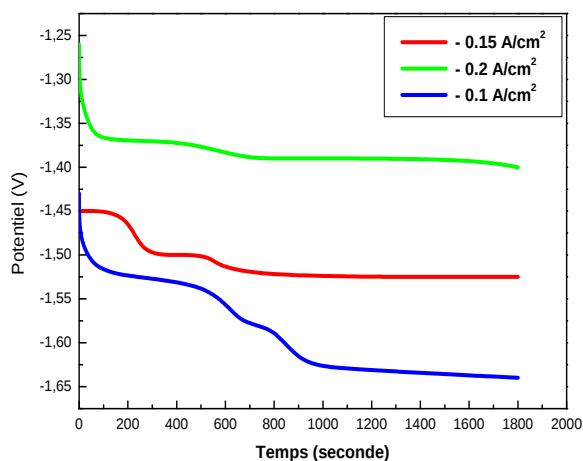


Figure V.1G: Courbes chronopotentiométriques pour des densité de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 7800 mg/l pendant 30 minutes à 50 ° C

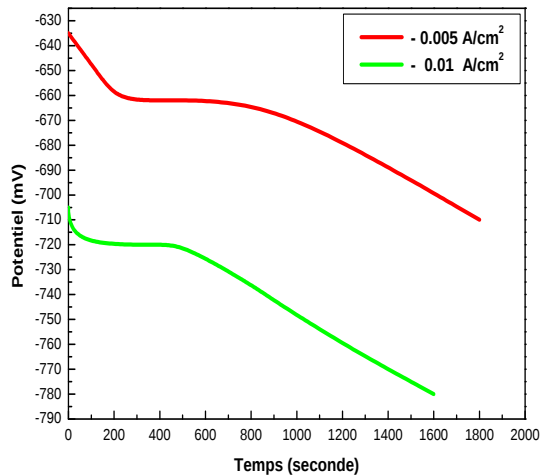


Figure V.1H: Courbes chronopotentiométriques pour des densité de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de concentration 7800 mg/l pendant 30 minutes à 50 ° C

Les figures V.1G et 1H montrent nettement que le pic de nucléation a disparu, dont il y a eu une saturation des sites de nucléation par le balayage provoqué dans le cas de cet nouvel électrolyte de concentration initiale en chrome 7800 mg/l, dont la surtension augmente beaucoup plus lentement en valeur absolue dans ce cas d'impulsion ; la principale limitation qui subsiste est la diffusion en solution.

Sur une autre solution de concentration **6330 mg/l**, on a adopté une électrolyse par différentes balayage à densité de courant allant de - 0.005,- 0.01,- 0.05, - 0.25,- 0.3 A/cm² pendant une durée fixe de 30 minutes, en maintenant la température du milieu à **50 ° C** et le pH à **1,3**, en faisant agiter la solution à 800 tr/mn, tout en renouvelant l'électrolyte après chaque balayage effectué. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration en chrome	6330 mg/l
◆ Température du milieu	50 ° C
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 570 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm ²
◆ Temps d'électrolyse	30 mn

Les résultats du rendement des dépôts obtenus par balayage sous ces densités de courant sont regroupés sur la figure **V.1I**, correspond à l'électrolyse de la solution à concentration 6330 mg/l.

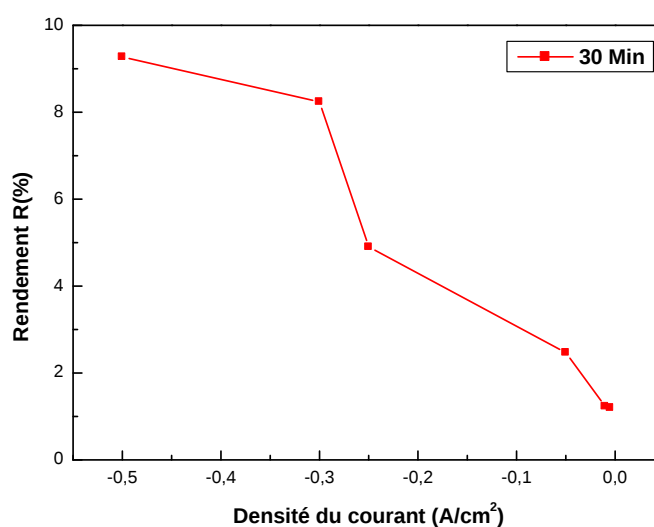


figure V.1I: Evolution du rendement en fonction de la densité de courant d'une solution de concentration C_i 6330 mg/l à 50 °C

La figure V.1I vient de confirmer toujours que l'effet d'augmentation de la densité du courant restera positif pour le rendement de la réduction du chrome III en chrome métallique, dont la différence entre le rendement provoqué par la densité -0,2 A/cm² est supérieur d'environ 1,2 % par rapport à celui provoqué par la densité -0,1 A/cm² qui est toujours faible de valeur bien que

la solution apparaît moins concentrée que la précédente et que les conditions d'électrolyse , de température , et pH,et d'agitation sont les mêmes.

Les expériences ont permis et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

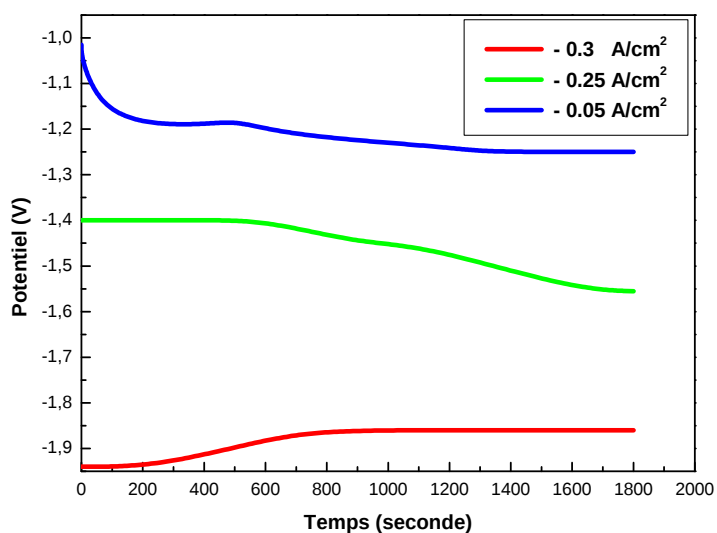


Figure V.1J: Courbes chronopotentiométriques pour des densité de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en electrolyte de concentration 6330 mg/l pendant 30 minutes à 50 ° C

Sur une autre solution de concentration faible **2120 mg/l**, on a adopté une électrolyse par différentes balayage à densité de courant allant de - 0.02,- 0.03,- 0.04, - 0.06,- 0.07, -0.08, -0.12, -0.18, -0.35 A/cm² pendant une durée fixe de 30 minutes en maintenant la température du milieu à **22 ° C** et le pH à **1,3**, en faisant agiter la solution à 800 tr/mn, en faisant renouveler l'électrolyte à chaque balayage effectué. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration en chrome	2120 mg/l
◆ Température du milieu	30 ° C
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E ₀	- 570 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm ²
◆ Temps d'électrolyse	30 mn

Les résultats du rendement des dépôts obtenus par balayage sous ces densités de courant sont regroupés sur la figure **V.1K**, correspond à l'électrolyse de la solution à concentration 2120mg/l

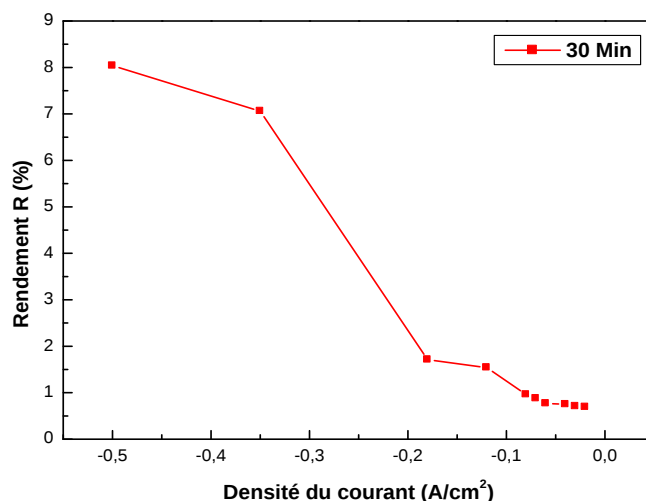


figure V.1K: Evolution du rendement en fonction de la densité de courant d'une solution de concentration C_i 2120 mg/l à 22 °C

Dans cette expérience et pour un électrolyte de faible concentration initiale en chrome 2120 mg/l, les résultats des rendements sont très nets, dont l'augmentation du rendement entre deux balayages en densité de courant -0,18 et -0,35 A/cm² est très claire et la différence est de l'ordre de 5%, sachant que les rendements du dépôt électrolytique pour des impulsions faibles de l'ordre de -0,02 et -0,08 A/cm² sont très faibles au dessous de 1% et se sont regroupés sous cet seuil.

Les expériences ont permis et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

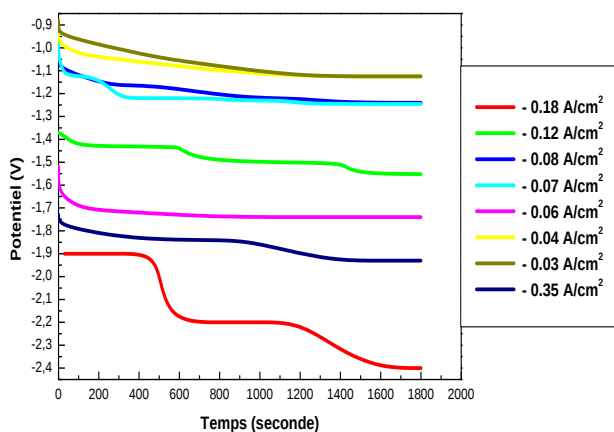


Figure V.1L: Courbes chronopotentiométriques pour des densités de courant appliquées sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de faible concentration 2120 mg/l pendant 30 minutes à 22 °C

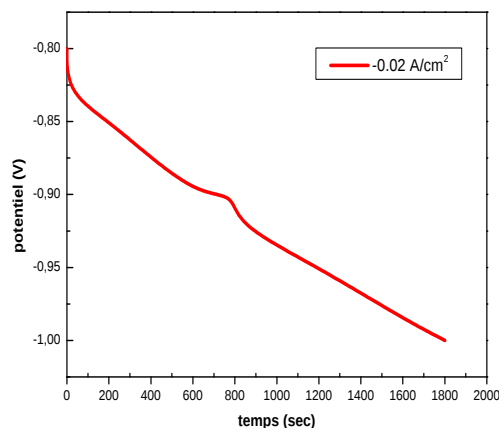


Figure V.1M: Courbe chronopotentiométrique d'une électrode en acier XC48 dans un électrolyte de faible concentration 2120 mg/l pendant 30 minutes à 22 °C

Les courbes chronopotentiométriques sur les figures V.1L et V.1M montrent que les densités de courants $-0,18$ et $-0,35 \text{ A/cm}^2$ provoquent deux paliers différents l'un au voisinage de $-1,9 \text{ V}$ et l'autre vers $-2,2 \text{ V}$, c'est un lieu de réduction électrochimique du chrome en deux phases d'où l'augmentation du rendement observée auparavant entre ces deux densités de courant, dont le premier palier explique la réduction du chrome III en chrome II par contre l'autre explique le rendement du chrome II en chrome métallique déposé.

V.2.2- Effet de la température du milieu réactionnel

La température joue un rôle important dans l'électrodéposition des métaux par réduction cathodique, dont nous avons cherché à évaluer l'effet de la température sur la réduction cathodique du chrome (III), pour ce faire les expériences ont eu lieu dans une enceinte électrochimique en faisant une série de balayage par densité de courant $-0,1 \text{ A/cm}^2$ dans une solution de concentration 2120 mg/l en variant la température du milieu de 30°C , 40°C , 50°C , 60°C , 70°C , sous une agitation à 800 tr/mn , en faisant renouveler l'électrolyte à chaque balayage effectué. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration initiale de solution en chrome	2120 mg/l
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 570 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm^2
◆ Temps d'électrolyse	30 mn
◆ Intensité de courant	$0,1 \text{ A/cm}^2$

Les résultats du rendement des dépôts obtenus sous l'effet de ces températures, sont regroupés sur la figure V.2A, correspond à l'électrolyse de la solution à concentration 2120 mg/l

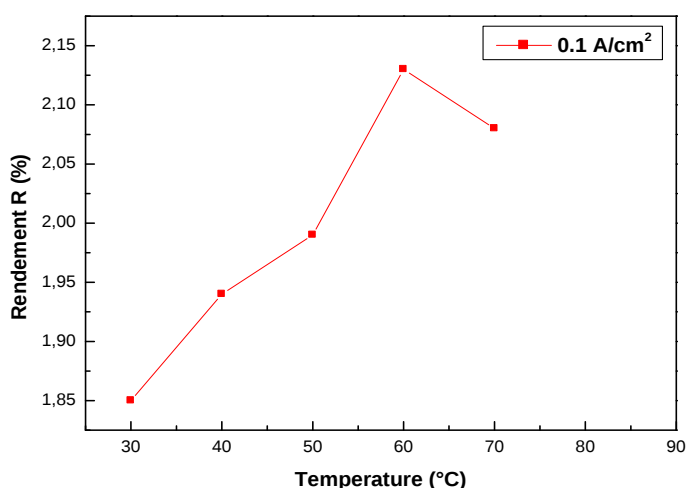


figure V.2A: Evolution du rendement en fonction de la température du milieu d'une solution de concentration C_1 2120 mg/l

D'après la figure V.2A, on voit nettement l'effet positif de l'augmentation de la température sur le rendement d'électrodéposition métallique, seulement cet effet est très faible ,à titre

d'exemple la différence du rendement est de l'ordre de **0.3 %** entre une électrolyse à 30°C et 60 °C, néanmoins le travail à des températures élevées rediminue le rendement et c'est le cas de l'électrolyse à 70 °C , qui fait baisser le rendement de **0.05 %** par rapport à une électrolyse à 60 °C. Donc l'intervalle préféré de dépôt situer entre 50°C et 60°C.

Les expériences ont permis, et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

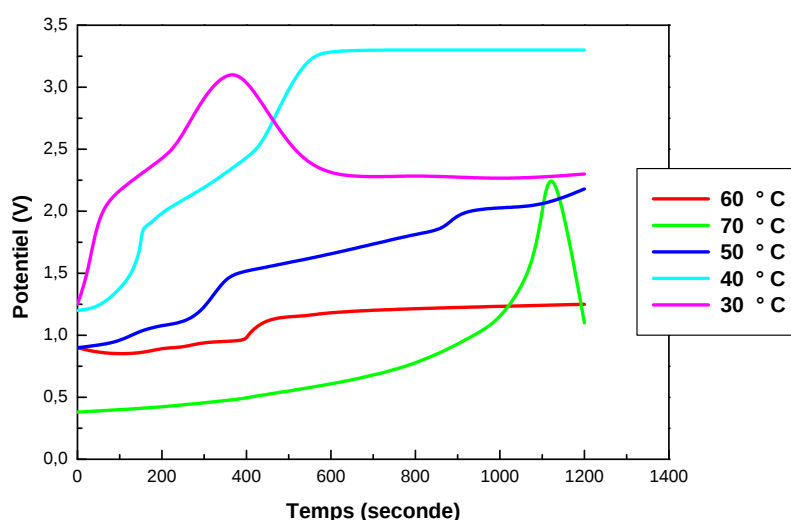


Figure V.2B: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant 0.1 A/cm² à différentes températures sur une électrode en acier XC48 en électrolyte de faible concentration 2120 mg/l pendant 20 minutes

On a effectué un balayage en densité de courant à températures variées. Pour une densité de courant de 100mA/cm², on a obtenu en 20mn un dépôt à 70 °C, un ensemble disparate de grains de chrome, les grains forment un amalgame irrégulier, comme le montre la figure V.2C.

Le dépôt est non homogène et de grande granulométrie. En revanche, il n'adhère pas toujours bien à la surface ; il a tendance à se décoller c'est pour cela que la qualité et la propreté de la surface d'accroche semblent en effet jouer un rôle fondamental. Le plus souvent, une mince couche adhère bien à la couche d'accroche tandis que la partie supérieure se replie . les dépôts sont peu satisfaisants, tant en qualité qu'en épaisseur.

Il est donc important de travailler dans des conditions de propreté rigoureuse et de n'utiliser les échantillons qu'à trois ou quatre reprises : au-delà, la surface d'adhérence est trop dégradée pour un travail de qualité. De même, utilisé à de multiples reprises, le bain voit sa composition évoluer : pollution et évaporation sont les principaux facteurs de dégradation. Il ne faut donc pas hésiter à changer le bain régulièrement.

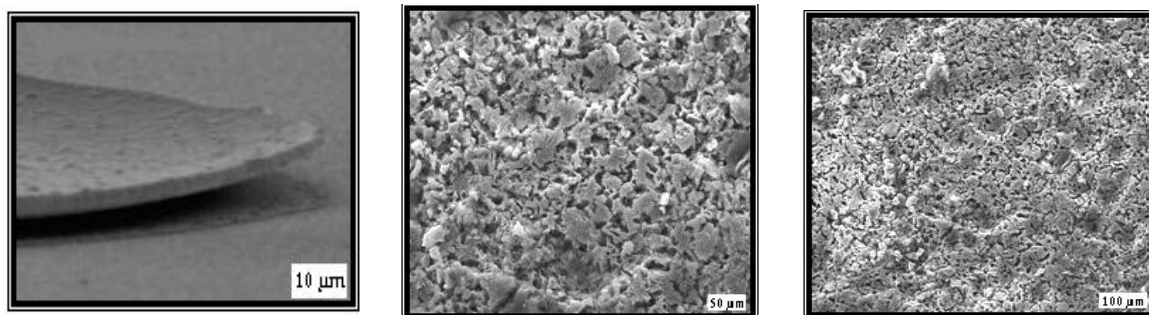


Figure V.2C : dépôts obtenus à 70°C pour densité de courant de 0,1 A/cm²
Pendant 20 minutes sur acier XC48

Le dépôt obtenu à 60 ° C, montre une qualité plus stable, Jusqu'ici, les surfaces des dépôts étaient importantes. C'est à 65 °C que les résultats sont les plus satisfaisants. Cependant, la vitesse du dépôt est légèrement plus élevée et son apparence plus satisfaisante. Le dépôt homogène et de grande granulométrie. En revanche, il adhère bien à la surface.

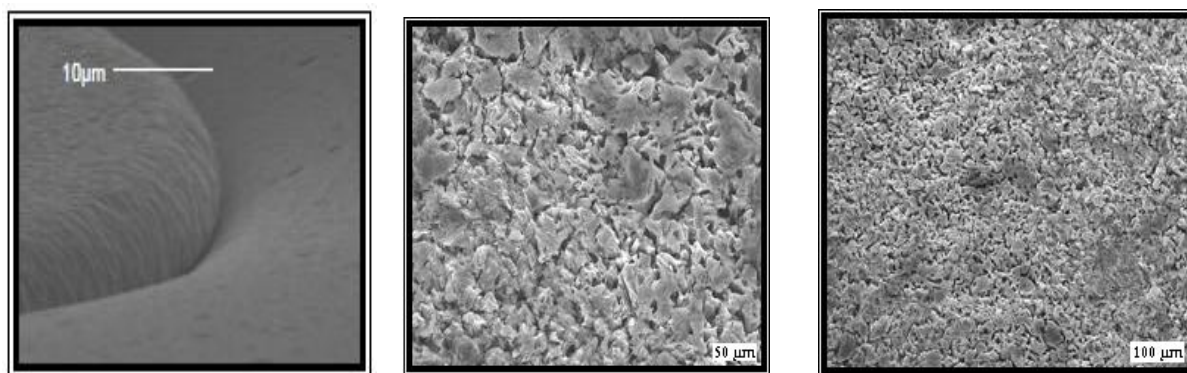


Figure V.2D : dépôts obtenus à 60°C pour densité de courant de 0,1 A/cm²
Pendant 20 minutes sur acier XC48

Travailler à une température inférieure à 50 °C accroît les défauts des dépôts (granulométrie, mauvaise adhérence...). En revanche, une température plus élevée est favorable à tout point de vue : vitesse de dépôt, adhérence, aspect. Nous sommes pourtant limités à 65 °C : au-delà, et malgré les traitements thermiques, la résine des bouts échangeables de l'électrode pde travail est violemment attaquée par le bain, même le dépôt à 50 °C se semble non homogène et la croissance de grains sont destiné dans en trois dimensions 3D sous forme rocheuse.

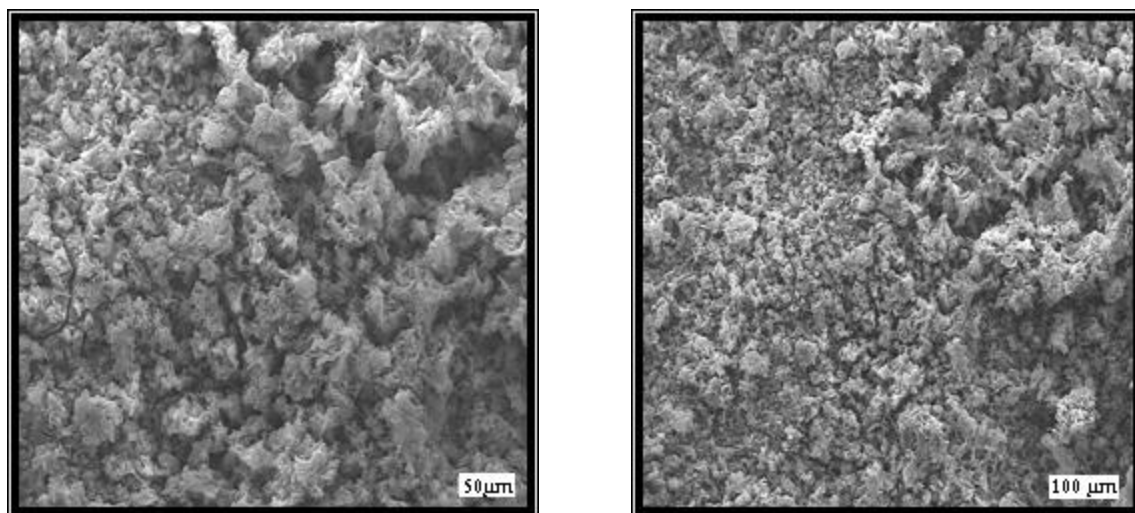


Figure V.2E : dépôts obtenus à 50°C pour densité de courant de 0,1 A/cm²
Pendant 20 minutes sur acier XC48

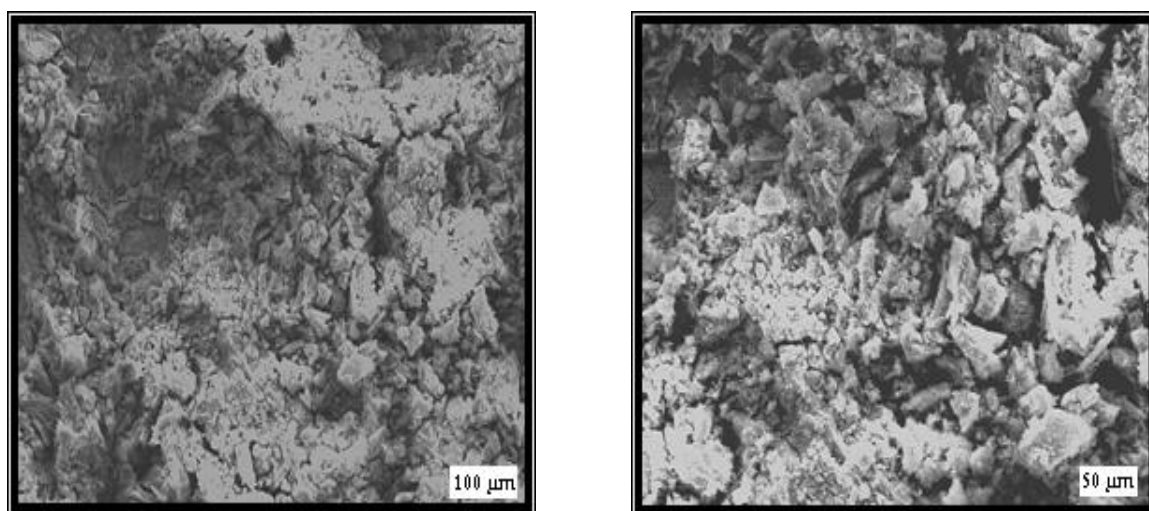


Figure V.2F : dépôts obtenus à 80°C pour densité de courant de 0,4 A/cm²
Pendant 20 minutes sur acier XC48

V.2.3-Effet de la concentration initiale en chrome

Des quantités appropriées de chrome (III) sont ajoutées pour produire des solutions contenant 2120 mg/l, 6330 mg/l, 7800 mg/l et 9027 mg/l de chrome (III). Les solutions ont reçu le protocole d'électrolyse d'un volume 0,1 litre sous un balayage à densité de courant -0.2 A/cm^2 dans une enceinte électrochimique en maintenant la température d'électrolyse à 50°C , durant 30 minutes. En faisant renouveler l'électrolyte à chaque balayage effectué. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Densité du courant	- 0,2 A/cm^2
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 570 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm^2
◆ Temps d'électrolyse	30 mn
◆ Température d'agitation	50°C

Les résultats du rendement des dépôts obtenus sous l'effet de ces températures, sont regroupés sur la figure V.3A, correspond à l'électrolyse des solutions à différentes concentrations.

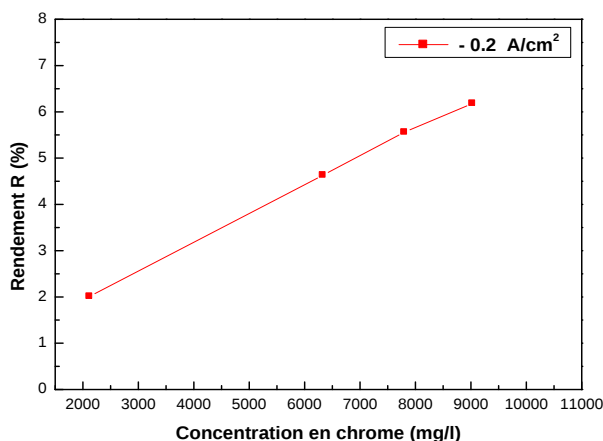


figure V.3A: Evolution du rendement de dépôt en fonction de la concentration initiale en chrome pendant 30 minutes à 50°C

La figure V.3A montre que la concentration initiale de l'électrolyte en chrome favorise positivement la réduction du chrome (III), et donc le dépôt électrolytique sur le substrat, dont une

impulsion à -0.2 A/cm^2 dans un électrolyte à 6330 mg/l en chrome (III) a atteint un rendement de **4.63 %**, par contre une électrolyse d'un électrolyte à 2120 mg/l a atteint seulement **2.01 %**, alors qu'une électrolyse d'un électrolyte plus concentré de 9027 mg/l a atteint les **6.18 %** de rendement dans les mêmes conditions opératoires.

Les expériences ont permis, et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

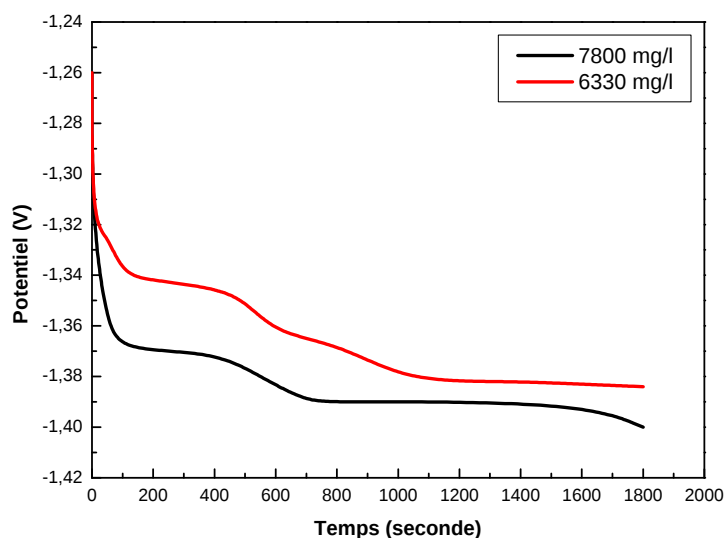


Figure V.3B: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant -0.2 A/cm^2 de deux solutions à différentes concentrations à 50°C

Les solutions précédentes de même concentration en chrome ont reçu l'électrolyse par impulsion de densités -0.3 A/cm^2 et -0.5 A/cm^2 à température ambiante 22°C durant 30 minutes.

Les résultats des rendements d'électrolyse des solutions sont regroupés sur les figures V.3C,

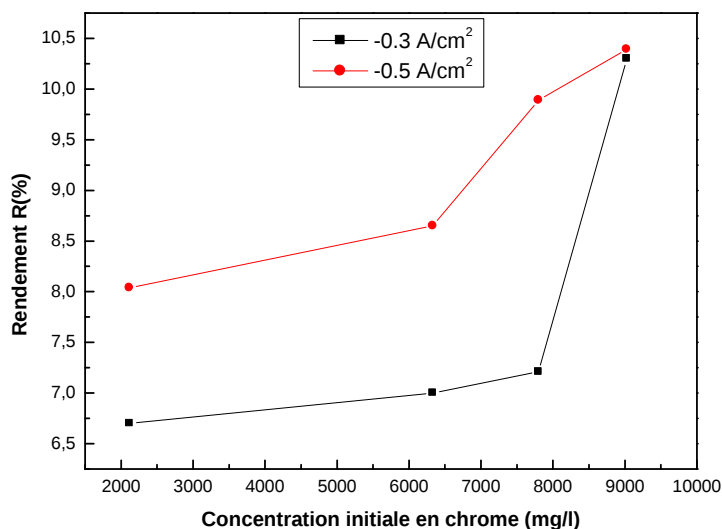


Figure V.3C: Evolution du rendement en fonction de la concentration initiale de la solution en chrome pendant 30 minutes à 22 °C

La figure V.3C confirme toujours que la concentration initiale en chrome des électrolytes utilisés influe positivement sur les rendements de réduction du chrome sur le substrat bien que l'effet soit plus au moins faible, mais ce qui est clair et visible, c'est que l'effet des deux densités de courant donne presque les mêmes rendements sur la solution concentrée de 9027 mg/l, environ 10,37 et 10,30 %

Les expériences ont permis, et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

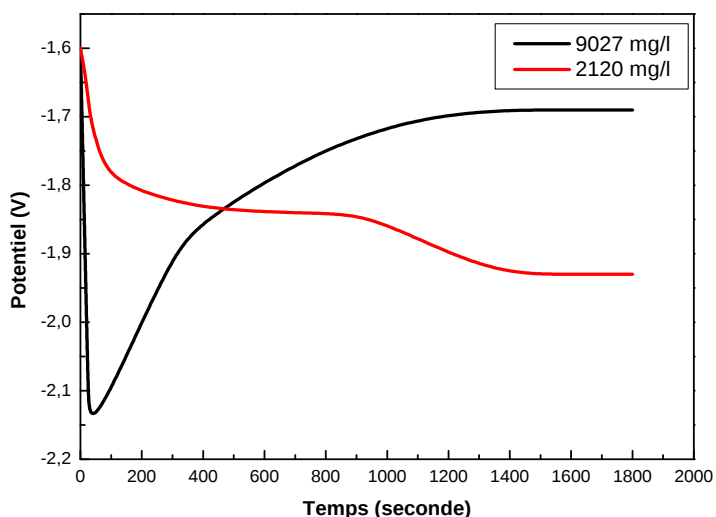


Figure V.3D: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant -0.3 A/cm^2 de deux solutions à différentes concentrations à 22°C

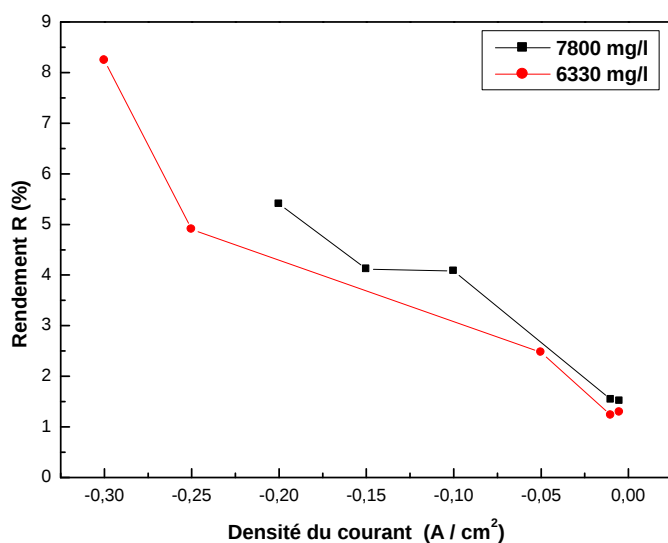


Figure V.3E: Influence de la concentration initiale en chrome sur le rendement en fonction de la densité du courant appliquée pendant 30 minutes à 50 ° C

La figure V.3E démontre bien, que toutes les densités du courant de balayage appliqué influent bien sur les solutions concentrées, néanmoins l'observation des petites valeurs enregistrées de rendement restent toujours présentes, ces derniers enregistrées sur la solution à concentration 7800 mg/l est plus grand que celle de concentration 6330 mg/l d'environ 0,3 %, ce qui donne une explication concernant la diffusion des charges de la matière au voisinage de l'électrode de travail.

V.2.4-Effet de la durée d'électrolyse

Le courant appliqué est une fonction de la durée d'électrolyse, ce qui la rend d'un effet potentiel sur le rendement de réduction cathodique du chrome (III), qu'on a travaillé sur une solution de concentration initiale en chrome de 2120 mg/l, on lui a appliqué une densité de courant à $0,4 \text{ A/cm}^2$ pendant 2, 20, 30, 60,90 minutes, tout en faisant agiter la solution à 800 tr/mn, en renouvelant l'électrolyte après chaque balayage effectué. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration initiale de solution en chrome	2120 mg/l
◆ Intensité de courant	0,4 A
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 590 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm^2
◆ Température d'agitation	20°C

Les résultats d'électrolyses à plusieurs durées sont regroupés sur les figures V.4A, correspond à l'électrolyse de solution à faible concentration 2120 mg/l par $0,4 \text{ A/cm}^2$ à 20°C

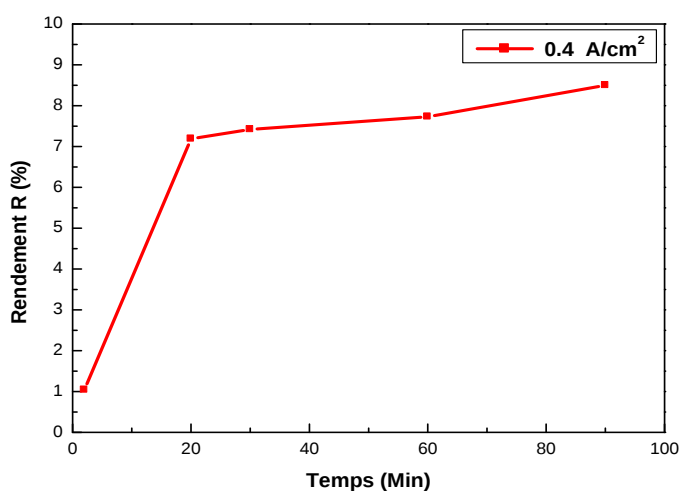


Figure V.4A Evolution du rendement en fonction de temps de balayage d'une électrolyte à concentration initiale. C_i 2120 mg/l à 20°C

L'effet de la durée d'électrolyse est très concluant sur la figure V.4A, dont le rendement de réduction du chrome augmente en parallèle avec la durée de balayage appliqué ; dont la différence du rendement entre un balayage appliquée à 2 mn et 20 minutes est de l'ordre d'environ 6 %, néanmoins cette différence rediminue avec la prolongation de la durée de

balayage jusqu' au moins de **1%** ; c'est une explication peut être de l'appauvrissement de la solution en ions chrome au voisinage de la cathode ; ainsi que l'utilisation d'une électrode à petite surface.

Les expériences ont permis, et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

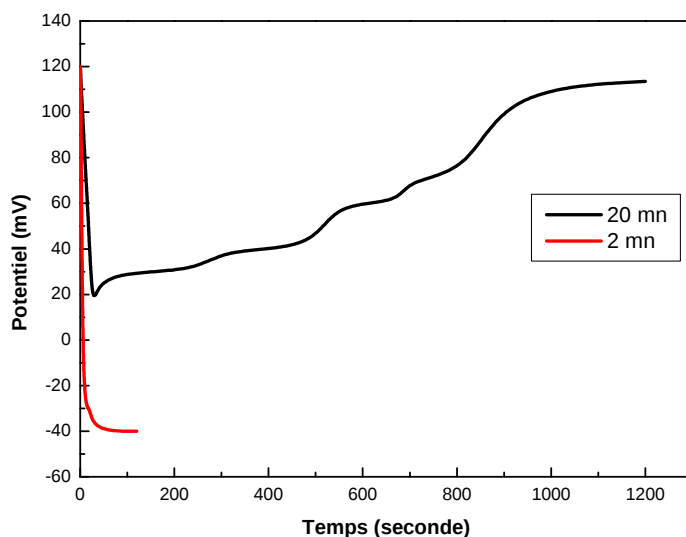


Figure V.4B: Courbes chronopotentiométriques à densité de courant 0.4 A/cm^2 d'une solution à concentration initiale 2120 mg/l à 22°C

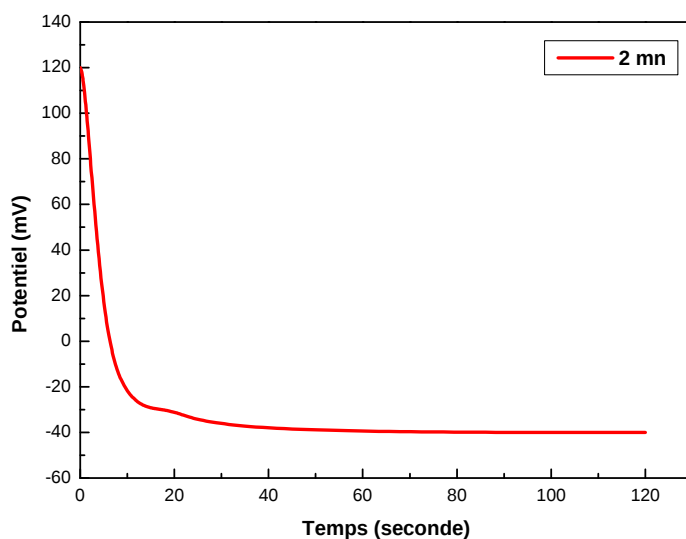


Figure V.4B'' : Courbe chronopotentiométrique à densité de courant 0.4 A/cm^2 d'une solution à concentration initiale 2120 mg/l à 22°C

Cette fois ci, on a réalisé le protocole électrochimique suivant sur une solution de forte concentration en chrome 9027 mg/l, on lui applique une densité de -0.1 A/cm^2 à plusieurs durées 5, 15, 30, 45, 60, 90 minutes en faisant agiter la solution à 800 tr/mn, En faisant renouveler l'électrolyte à chaque balayage effectué. Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

◆ Concentration initiale de solution en chrome	9027 mg/l
◆ Intensité de courant	- 0,1 A
◆ pH de la solution	1,3
◆ Vitesse d'agitation	800 tr/mn
◆ Potentiel d'équilibre E_0	- 560 mV
◆ Surface d'électrode de travail	1 cm^2
◆ Température d'agitation	20°C

Les résultats d'électrolyses à plusieurs durées sont regroupés sur les figures V.4C, correspond à l'électrolyse de solution de faible concentration 9027 mg/l par -0.1 A/cm^2 à 20 °C

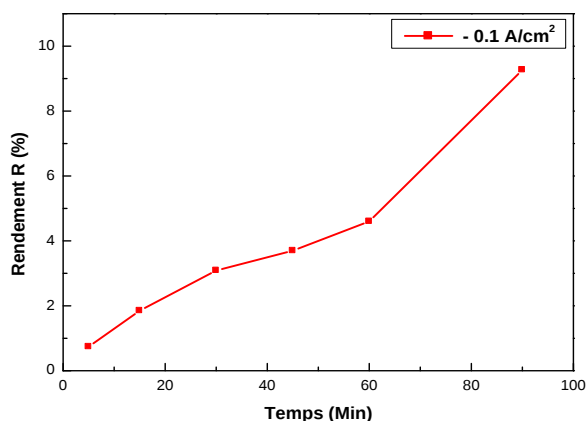


Figure V.4C: Evolution du rendement de la réduction en fonction de la durée de balayage par une densité de courant -0.1 A/cm^2 d'une solution concentrée de $C_i = 9027 \text{ mg/l}$ à 22 °C

Dans le cas d'une solution plus concentrée de 9027 mg/l, on conclue le contraire concernant la conclusion précédente, on prolonge la durée de balayage, plus on aura une chance d'avoir plus de réduction du chrome sur le substrat, dont la différence du rendement entre un balayage appliqué à 60 mn et 90 minutes est de l'ordre d'environ 4,3 % et c'est totalement différent pour une solution de faible concentration, c'est un résultat positif à cause de disponibilité successive des ions de chrome au voisinage de substrat, puisque l'agitation est suffisante et permanente.

Les expériences ont permis, et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail, d'enregistrer les figures chronopotentiométriques suivantes :

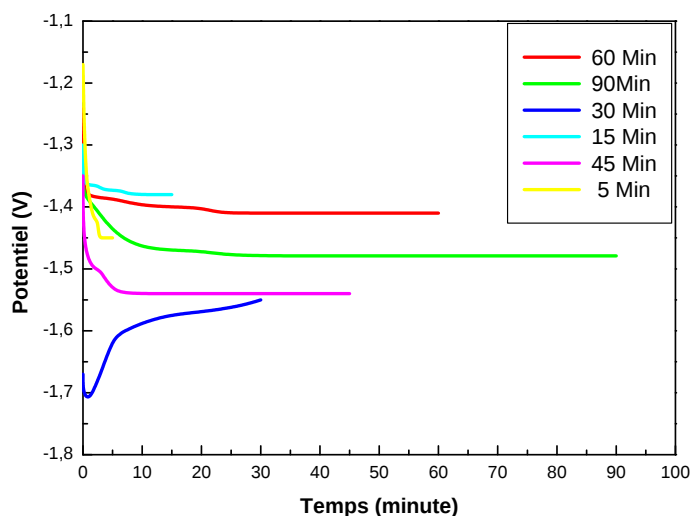


Figure V.4D: Courbes chronopotentiométriques du depot cathodique du chrome sur acier XC48 d'un electrolyte de concentration 9027 mg/l à 22 °C à plusieurs durées par -0.1 A/cm^2

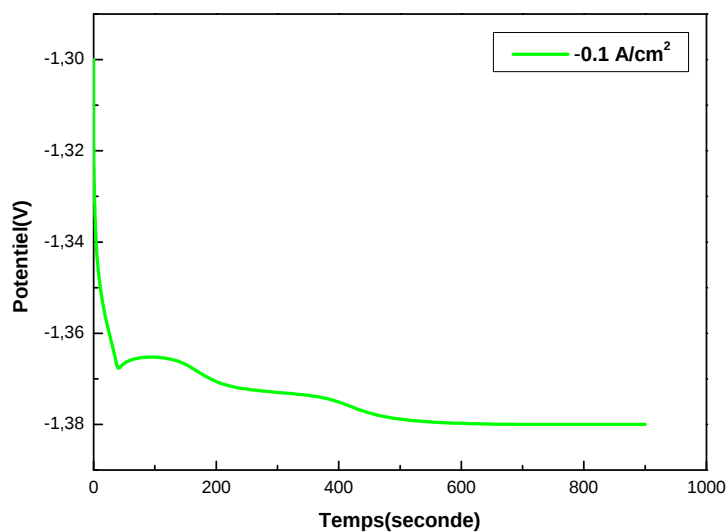


Figure V.4D: Courbe chronopotentiométrique d'une électrode en acier XC48 dans une solution à concentration initiale en chrome $C_i = 9027 \text{ mg/l}$ à 22 °C

La figure V.4D démontre bien ce qu'on a déjà conclu concernant l'effet positif du temps de balayage sur le rendement de réduction du chrome et sur des électrolytes concentrés, dont on observe nettement la présence des deux paliers de réduction vers $-1,365 \text{ mV}$ et $-1,372 \text{ mV}$, ainsi que le minimum de potentiel qui représente lui-même « un pic de nucléation ».

V.2.5-Effet d'utilisation de l'électrode de zinc sur l'électrodéposition

Toujours dans le cadre d'étude des phénomènes de réduction du chrome sur des alliages à diverse composition chimique et pour obtenir les conditions favorables du dépôt électrolyte du chrome, on a entamé en complémentaire une initiation d'étude sur une électrode du zinc, en adoptant le protocole électrochimique dans une cellule électrochimique et sur une solution de concentration 9027 mg/l sous une agitation de 800 tr/min à 70 °C

L'expérience a permis, et grâce à l'électrode de référence en calomel maintenu au voisinage de l'électrode de travail en Zinc, d'enregistrer la figure chronopotentiométrique suivante :

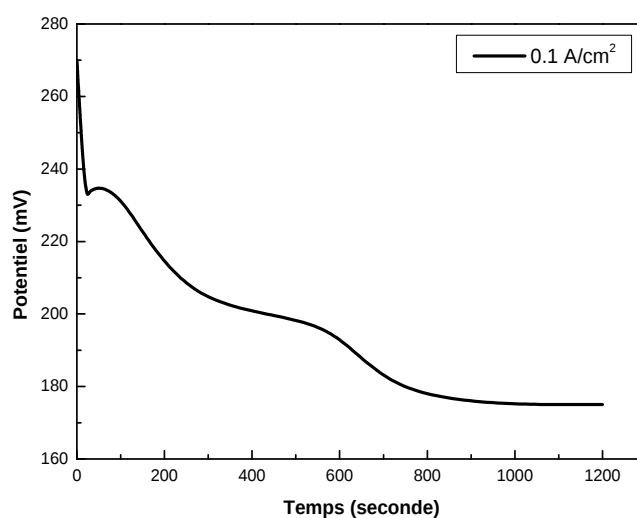


Figure V.5A: Courbe chronopotentiométrique du dépôt électrolytique du chrome sur une électrode de Zinc à 70 °C

D'après la figure V.5A, on observe un minimum de potentiel «pic de nucléation» vers la valeur de potentiel 230 mV, puis un maximum qui correspond au premier palier de réduction de chrome III au chrome II, après le potentiel se retrouvera à un deuxième minimum de potentiel vers 180 mV, qui correspond au début du deuxième palier qui définit peut être la réduction du chrome II au chrome métallique.

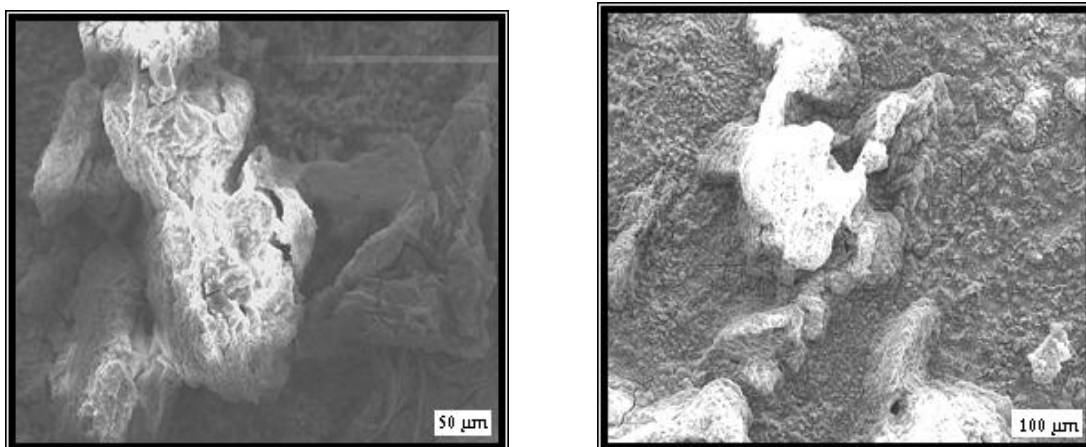


Figure V.5B : dépôts obtenus à 70°C pour densité de courant de 0,1 A/cm²
Pendant 20 minutes sur électrode de Zinc

La figure récupérée par microscopie à balayage, démontre que le dépôt du chrome métallique sur le substrat est important en point de vue rendement, mais il apparaît bien que ce dernier représente des défauts sur sa qualité, par conséquent il n'y a plus d'homogénéité et uniformité de couche de dépôt sur toute la surface de substrat.

Conclusion :

Dans ce chapitre on peut dire que les rendements électrochimiques obtenus sont très faible et ne dépassent pas les 15 % de récupération dans les conditions opératoires illustrées, ce qui nous laisse à citer une série de revendications qui résume ce travail :

- La densité de courant est un paramètre favorisant la réduction électrochimique du chrome, mais il est recommandé d'adopter des balayages à densité de courant faible par exemple (-0,1 et -0,3 A/cm²), néanmoins il est déconseillé d'exsuder des grandes densités de courant pendant des longues durées (par exemple au delà de 30 minutes d'électrolyse) pour des solutions concentrées.
- La densité de courant est toujours un facteur favorisant le rendement de réduction en fonction de la concentration initiale des électrolytes, seulement il est inutile d'exsuder la densité de courant dans des électrolytes plus concentré car cela rendre son augmentation inutile.
- Dans le cas des électrolytes de faible concentration, il est conseillé d'illustrer des balayages qui dépassent les valeurs -0,2 et -0,35 A/cm², car des balayages à faibles densité de courant donnent des rendement électrochimique négligeable et très proches.
- La température a un effet remarquable sur les rendements de dépôts, toujours dans le cadre de faible valeur, mais il est conseillé de travailler dans un intervalle de 50 à 60 °C.

- La concentration initiale des électrolytes est un facteur très important reste à respecter dans ces protocoles électrochimiques, dont l'élévation des rendements est une fonction directe de la concentration de l'électrolyte.
- Les électrolytes concentrés réagissent mieux qu'un électrolyte moins concentré en fonction d'augmentation de la densité de courant, mais cela reste toujours avec des faibles rendements électrochimiques.
- La durée d'application de la densité de balayage est très influente sur le rendement de réduction du chrome ,surtout dans le cas des électrolytes concentrés,par contre dans les électrolytes de faible concentration ,cette influence devient négligeable avec la prolongation de la durée d'électrolyse au delà de 25 minutes environ

A decorative border in a dark red and gold color scheme, featuring ornate scrollwork and flourishes at the corners and midpoints of the sides.

ANNEXE

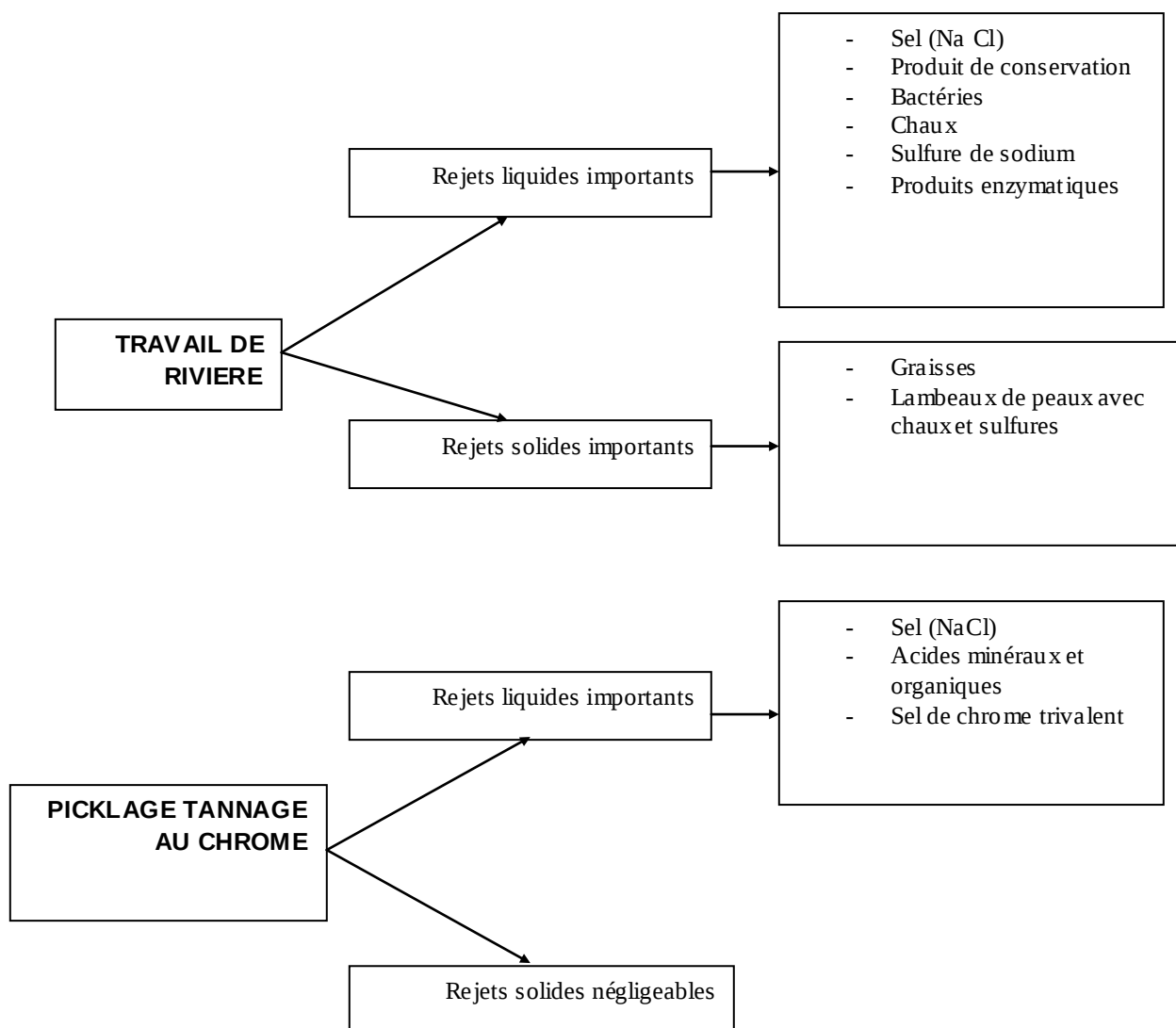


Figure 1 : Contribution des principales opérations du flux polluant jusqu'au tannage

Réacteur électrochimique utilisé:

Description

Le **BEC/EDI** est une cellule électrochimique de base conçue pour soutenir une rotation d'une électrode à disque rotatif **EDI101**. Son corps est fait en pyrex avec à double enveloppe thermostatique.

Cette cellule peut également être employée avec n'importe quel type de solide électrode. L'installation inclut **une contre - électrode** de fil de platine.

Volume efficace : 70 à 100 ml

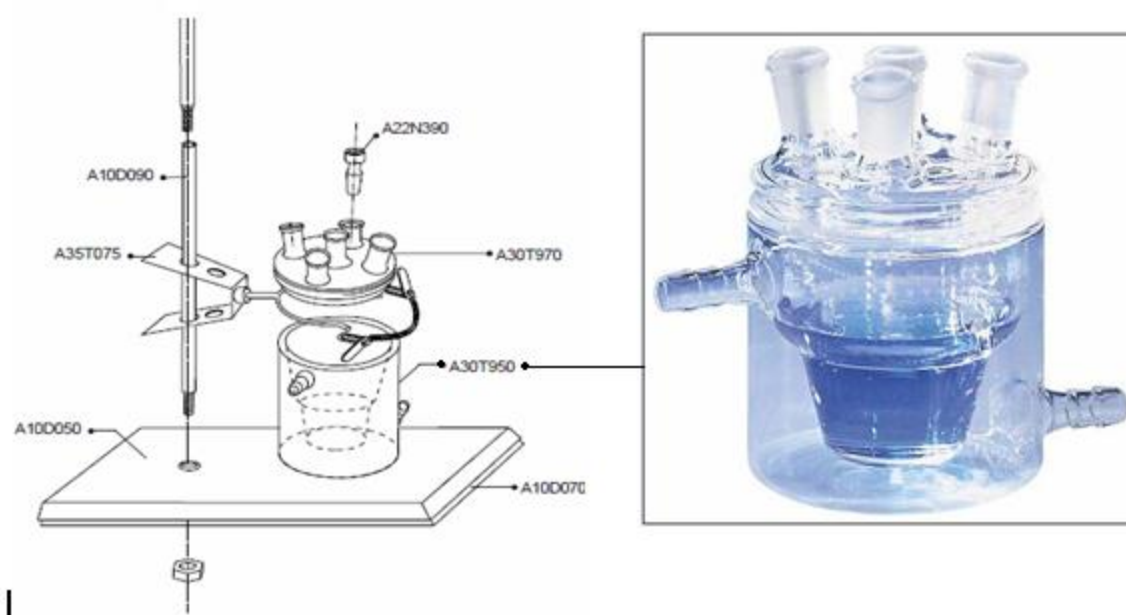


Figure IV.1 : Cellule thermostagée BEC/EDI

Information :

Numéro de la pièce	Description
A30T970	Couverture avec 5 joints pour l'emplacement des électrodes
A30T950	Cellule de Thermostatique (70 -100 ml)
A22N390	Taquet (bouchon) NS 14,5/23
A10D090	Tige d'acier inoxydable
A35T075	Fourchette pour supporter l'emplacement des électrodes
A10D050	Couverture blanche de mélamine pour l'emplacement de la cellule
A10D070	Base

➤ Le générateur de courant utilisé :



Figure IV.2 : Générateur de courant (Potentiostat PGP201)

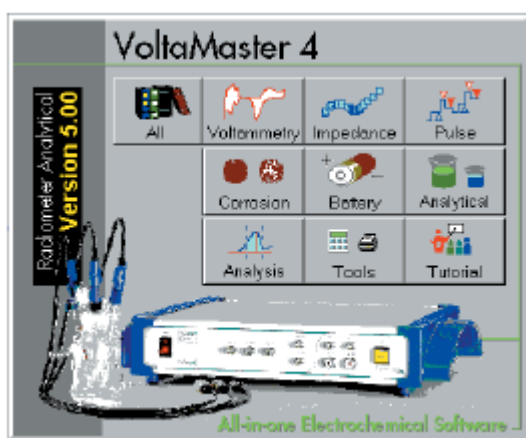
➤ Dispositif électrochimique



<u>Tension maximum de conformité</u>	<u>± 20 V</u>
<u>Rendement courant maximum</u>	<u>± 1 A</u>
<u>Tension maximum de polarisation</u>	<u>± 4 V</u>

➤ Logiciel informatique illustré

VoltaLab[®]



VoltaLab 21 est un potentiostat/galvanostat compact avec le générateur de signal intégré qui peut être utilisé comme un instrument autonome quand il est programmé par son panneau avant. En ce mode manuel, le taux de balayage de potentiostat peut être choisi jusqu'à 2,5 V/s. Avec VoltaMaster 4, le balayage maximum le taux est 10 mV/s

Figure IV.3 : dispositif expérimental et la configuration du logiciel informatique VoltaMaster

➤ **Accessoires du dispositif**

- **Électrodes Tournantes de Disque EDI101**



Figure V.1 : bouts interchangeables



Figure V.2 : électrode de travail tournante

L'EDI101 est électrode de disque idéale pour l'usage avec tout potentiostat / galvanostat à rotation souple et raboteuse des bouts échangeables des métaux standards ou sur commande. La conception mécanique précise assure une excentricité de moins que ± 0.1 millimètre pour la rotation sur une vitesses de 100 t/mn au maximum. Un gaz inerte l'admission est fournie pour protéger les roulements à billes dedans c'est une condition de fonctionnement dures et à longue durée de l'électrode. Elle est disponible avec un choix large et rapide s'est adaptée des bouts échangeables dans divers matériaux: acier, platine, carbone, or vitreux etc.

- **Bouts échangeables de l'électrode de travail**

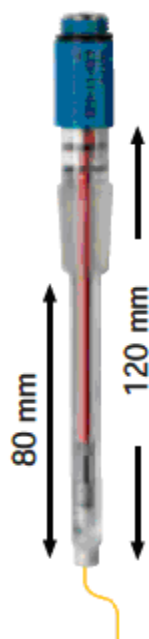
Un choix large et rapide -a adapté des bouts échangeables dedans matériaux standard ou faits sur commande: platine, vitreux le carbone, l'or etc. est disponible pour adapter l'EDI Électrodes Tournantes de Disque.

- **Unités de commande de vitesse : c'est une unité qui assure la manipulation de la vitesse de rotation des bouts échangeable de l'électrode du travail**



Figure V : unité de commande de vitesse

- **Electrode de référence** : l'électrode utilisé est une électrode de référence de calomel



Applications	Voltammetry
Reference system	Calomel
Type	XR110*
Part no.	B20B110
Temperature range	-10 – 60°C
Lower diameter	8 mm
Liquid junction	Porous pin
Connection	Screw cap
Salt-bridge solution	Sat. KCl

Dosage du Chrome par Spectrométrie d'Absorption Atomique

La spectrométrie d'Absorption Atomique constitue une technique de choix pour le dosage des éléments traces en solution dans les effluents et les eaux superficielles ou souterraines, grâce à sa grande sensibilité et la possibilité de doser les éléments sous toutes leurs formes, par différentes techniques d'extraction et de solubilisation. Elle nécessite cependant un dispositif complexe et encombrant inadapté aux mesures ponctuelles sur site naturel. De plus, elle ne permet pas de distinguer la forme physico-chimique des espèces Analysées.

Principe

Un atome ne peut exister que pour des niveaux d'énergie quantiques précis et spécifique de chaque élément. A la température normale (20°C), l'élément est à son niveau d'énergie fondamental. Un apport d'énergie thermique ou électromagnétique suffisant peut le faire passer à un état excité. L'analyse des métaux par absorption atomique utilise cette propriété d'excitabilité électromagnétique par absorption de rayonnement. Un élément ne pouvant absorber que les radiations qu'il est capable d'émettre, la source de rayonnement utilisée doit donc correspondre au spectre de l'élément à analyser. La quantité de lumière absorbée est fonction du nombre d'atomes se trouvant sur le trajet lumineux.

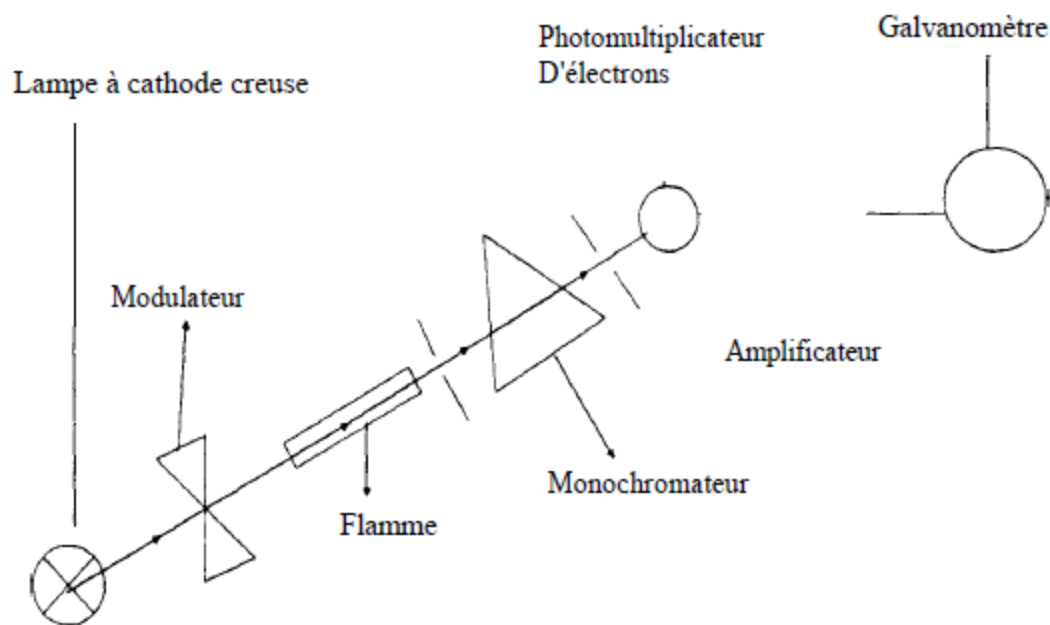


Figure VII: Schéma de principe d'un spectromètre d'Absorption Atomique

L'appareil de mesure comporte cinq constituants essentiels :

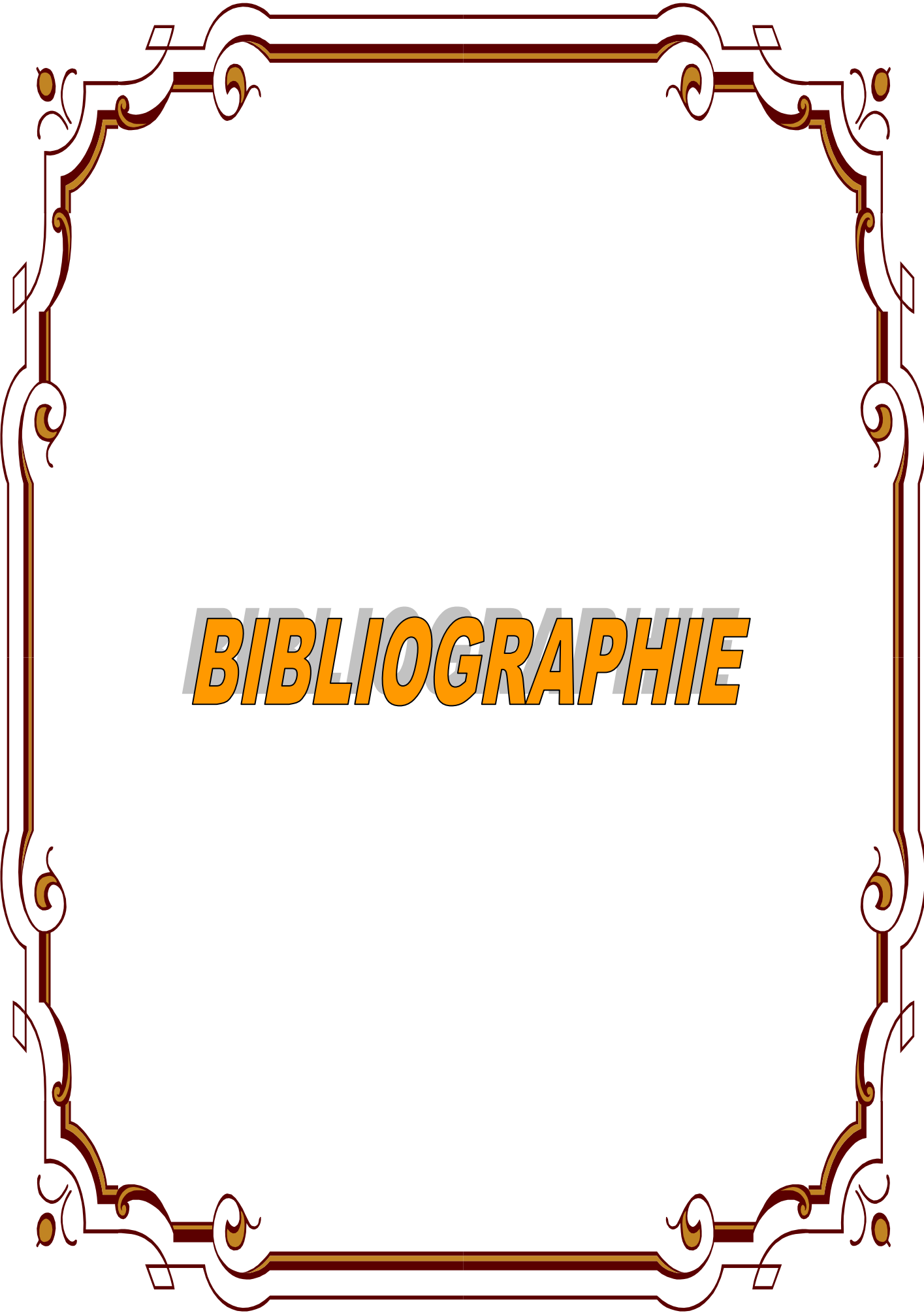
La source de lumière spécifique de l'élément à doser. Pour l'élément étudié ici, nous avons utilisé une lampe à cathode creuse composé du métal à doser. Cette lampe produite un spectre de raie intense, stable et spécifique de l'élément dont elle est constituée.

La cellule d'absorption, composée d'un nébuliseur et d'un brûleur, et produisant un gaz d'atomes libres. La précision et la sensibilité des mesures dépendent fortement du réglage de la nébulisation et de la flamme du brûleur. La température de la flamme (environ 2300°C), produite par un mélange air-acétylène, conditionne aussi l'atomisation de l'élément et l'atténuation du signal transmis.

- **Un monochromateur**, pour disperser le rayonnement poly chromatique transmis et isoler le rayonnement caractéristique de l'élément étudié.

Un détecteur photomultiplicateur qui mesure l'intensité lumineuse et amplifie le signal en courant électrique. L'appareil utilisé possède un double faisceau. La source de rayonnement est divisée en un rayon de référence dévié par des miroirs et un rayon traversant la flamme et absorbé par l'échantillon atomisé. L'absorbance est mesurée par différence entre ces deux faisceaux.

Un circuit électronique qui traite et affiche les données, obtenues soit en absorbance, ou converties en concentration grâce à un étalonnage automatique de l'appareil. Chaque élément est caractérisé par une absorbance spécifique qui conditionne sa limite de détection.

A decorative border in a dark red and gold color scheme frames the page. It features ornate scrollwork at the corners and midpoints of the sides, with a double-line gold border inside the red one.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] - G.M. Gadd
Metals and microorganisms: A problem of definition.
FEMS Microbiol, Lett, 100, 197-204, 1992
- [2] - M. Crine
Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds.
Tribune de l'eau, 561, 3-19, 1993
- [3] - D.C. Adriano
Trace elements in the terrestrial environment.
Springer-Verlag New- York Inc. 1986
- [4] - I. Thornton
Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils
Eds. Applied Science Publisher, London 1-34, 1981
- [5] - J.O. Nriagu and J.M. Pacyna
Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils
By trace metals.
Nature 333, 134-139, 1988
- [6] - M. Dore
Chimie des oxydants de traitement des eaux
Ed Lavoisier, Paris 1989.
- [7] - D. Benedetto
Dossier SAM. Les métaux lourds. Axe : Génie des procédés.
Centre SPIN. Ecole des mines de Saint- Etienne, CANADA, 1997
- [8] - A. Kettab
Traitement des eaux potables.
O .P.U, Alger, 1992
- [9] - Organisation Mondiale de la Sante
Directive qualité pour l'eau de boisson
O .M .S, 2^{ieme} Ed, Genève, 2000
- [10] -J.F Chiffolleau
Le chrome en milieu marin
IFREMER N°8, France 1994
- [11] - Gouvernement du Canada.
Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances
D'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation : Le chrome et ses composés.
Ed. Beauregard. Canada. 1994
- [12] - J. Barnhart
Occurrences, uses, and properties of chromium
Regln. Toxicol .Pharmacol, 26, 3-7, 199

- [13] - M. Costa
Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water
Toxicol, Appl, Pharmacol, 188, 1-5, 2003
- [14] - R.T. Bai and E. Abraham
Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by *Rhizopus nigricans*
Bioresourc, Technol, 79, 73-81, 2001
- [15] - D.S Flett
Solution purification
Hydrometallurgy 30, 327-344, 1992
- [16] - R. Desjardins
Le traitement des eaux
Ecole Polytechnique, Montréal, 1997
- [17] - D. Park, Y.S. Yun, J.H. Jo and J. Park
Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*
Water Res, 39, 533-540, 2005
- [18] - J. Besson, Précis de thermodynamique et Cinétique Electrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984)
- [19] - Documents d'Electrochimie, Elèves - Ingénieurs SciGMA, Polytech' Grenoble, 2003
- [20] - J.Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
- [21] - M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).
- [22] - Fiches toxicologiques de l'INRS. – n°1. Le trioxyde de chrome. Cahiers de notes documentaires n°130, 1^{er} trimestre 1988.
- [23] Tomkinson (p). – Chromic acid: molecules manufacturing and markets. Congrès Chromage dur , Saint-Etienne, Recueil des conferences, 10-12 mai 1995.
- [24] Martins (A) et Carpeni (G).- J.Chim. Phys., 60, p.534 (1963).
- [25] Mandich (N.V.) – Sur/Fin 96 (AESF), Inter-national technical conference proceedings : Session L, 401 (1996).
- [26] Wery (M.) – Dégraissage M 1 450, traité Matériaux métalliques, déc.1998.
- [27] Smart (D.), Such (T.E) et Wake (S.J.). – Trans. Inst. Met. Finish., 61,105 (1983).
- [28] De Bussy (J.)- Brevet francais 3 564 (1848).
- [29] Becquerel (A.C.). – Eléments d'électrochimie, Librairie Firmin Didot Frères, Paris (1843).
- [30] De Bussy (J.). – Chaudron, Brevet francais 13 902 (1855).

- [31] Bunsen (R.) – The chemist, 11, 685 (1854).
- [32] Placet (E.) et Bonnet (J.).- Bull. Soc. Chim, 3 -25, 620 (1901).
- [33] Voisin (J.). – Rev. Metall, 7, 1137 (1910).
- [34] Recoura (A). – Comptes rendus, 157,1525 (1913).
- [35] Benaben (P.) – Plating and Surface Finishing, 60, nov. 1989.
- [36] Johnson (CH.). - Mat. Tech., 11,43 mars - avril 1996.
- [37] Dash (J.) et Dehaven (J.).- U.S. Patent n°5 413 646 (1995).
- [38] Kudryavtsev (V.N.), Vinokurov (E.G.), Schachameyer (S.R.), Azarko (O.E.) et Kuznetsov (V.V.). – Sur/Fin 96 (AESF), Inter-national technical conférence proceedings, Session L, 433 (1996).
- [39] Benaben (P.) et Durut (F.). – Rapport AESF. A Paraître dans : Plating and Surface Finishing (1996).
- [40]- Inventeur(s): Fauvarque Jean Francois, Catonne Jean Claude
et Lalleve Gerard FR 2791 662 – A1
Institut National de la propriété industrielle -paris
- [41]- A.Ouejhani et al, *J.Soc .Chim. Tunisie*, 2003, 5,77-86
- [42]- G .Charlot, B .Tremillon, J. Bados - Lambling, *Les Reactions Electrochimiques*, MASSON, 1959, pp302-303
- [43]- R.F. J. Gross, A.Hikling, *J.Chem, Soc.*, 1937,325
- [44]- Y. Bade, *Techniques de l'ingénieur*, “*Revêtements Métalliques par voie électrochimique (chromage)*”, M1615-6, ISTA BL, Paris, Juillet 1987
- [45]- L. Arbellot. Manuel pratique des dépôts électrolytiques, Ed. Dunod, 1957.
- [46]- L. Lacourcelle .Traité de galvanotechnique, Galva-Conseils éditions, 1996.
- [47]- W. Ruythooren, K. Attenborough, S. Beerten, P. Merken, J. Fransaer, E Beyne, C Van Hoof, J De Boeck and J P Celis *J. Micromech. Microeng.* 10 (2000) 101–107.
- [48]- N. T. Nguyen, E. Boellaard, N. P. Pham, V. G. Kutchoukov, G. Craciun and P. M. Sarro
J. Micromech. Microeng. 12 (2002) 395–399
- [49]- M. Duch, J. Esteve, E. Gómez, R. Pérez-Castillejos and E. Vallés

J. Micromech. Microeng. 12 (2002) 400–405

[50]- M. Brunet, T. O'Donnell, J. O'Brien, P. McCloskey and S. C. Ó Mathuna
J. Micromech. Microeng. 12 (2002) 444–449

[51]- K. I. Jolic, M. K. Ghantasala, J. P. Hayes and H. Jin
J. Micromech. Microeng. 13 (2003) 782–789

[52]- Seok Hwan Oh, Kwang-Cheol Lee, Jaechul Chun, Moohwan Kim and Seung S Lee
J. Micromech. Microeng. 11 (2001) 221–225

[53]- J-M. Quemper, E. Dufour-Gergam, N. Frantz-Rodriguez, J-P Gilles, J-P Grandchamp
and A. Bosseboeuf
J. Micromech. Microeng. 10 (2000) 116–119.

[54]- Erwan Lennon , pour obtenir le titre de docteur de l'université joseph Fourier – Grenoble 1
- spécialité physique-28 octobre 2003

Résumé

Dans le but de protéger l'environnement, nous devons trouver des solutions pour l'élimination de substances polluantes telles que le chrome rejeté par l'industrie de la tannerie. C'est dans ce cadre que notre travail a adopté deux méthodes électrochimiques, dont le but à réaliser cet objectif.

L'objectif de ce travail est d'adapter dans des domaines applicables à l'échelle industrielle, les paramètres qui influencent l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) tels que la quantité d'électricité, la concentration du chrome trivalent, la température et le pH du milieu réactionnel.

Le deuxième travail est consacré toujours dans le même cadre de traitement électrochimique, dont son but est de réaliser des dépôts électrolytique du chrome métallique sur une surface en acier XC48 par la réduction électrochimique du Cr(III) en Cr, en exploitant toujours les paramètres qui peuvent influencer la réduction du chrome d'où l'amélioration du rendement chimique et faradique.

Mots clés : Oxydation électrochimique, chrome (III), chrome (VI), rendement chimique, rendement faradique / électrodéposition, réduction électrochimique, dépôt électrolytique, dépôt cathodique

ملخص

في إطار حماية البيئة يتوجب علينا إيجاد حلول فيما يخص التخلص من المواد الملوثة كالكروم المطروح من طرف مصاريف مياه مؤسسات صناعة الجلود. في هذا الإطار تم اعتماد في عملنا على طريقتين بالكيمياء الكهربائية، من أجل تحقيق هذا الهدف.

هدف هذا العمل هو تكيف في الميادين الصناعية لعوامل قد تؤثر في أكسدة الكروم (+3) إلى كروم (+6) مثل كمية الكهرباء المستعملة، تركيز المحلول بالكروم الثلاثي، درجة الحرارة و درجة حموضة الوسط التفاعلي. العمل التجريبي الثاني ينصب دائما في نفس إطار المعالجة بالكيمياء الكهربائية، حيث أن الهدف هنا هو تحقيق رواسب منحلة بالكهرباء لمادة الكروم المعدني على سطح سند من فولاذ و هذا بالإرجاع الكهروكيميائي للكروم (+3) إلى كروم معدني، باستغلال العوامل المؤثرة في ظاهرة إرجاع الكروم بالتالي تحسين قيمة المردود الكيميائي والكهربائي.

الكلمات الجوهرية: الأكسدة الكهروكيميائية، كروم (+3)، كروم (+6)، المردود الكيميائي، المردود الكهربائي/الترسيب الكهربائي، الإرجاع الكهروكيميائي، الرواسب المنحلة كهربائيا، الرواسب المهبطية

Abstract

In goal to protect environment; we must find a solution to removal of polluting substances such as the chromium rejected by the industry of the tannery. It is within this framework that our work adopted two methods electrochemical, of which the goal to carry out this objective.

The objective of this work is to adapt; in industrial domain, the parameters that influence the electrochemical oxidation of Cr(III) in Cr(VI) such as the quantity of electricity, the concentration of the trivalent chromium, the temperature and pH of reactional medium.

The second work is always devoted within the same framework of electrochemical treatment, of which its goal is to carry out deposits electrolytic of metal chromium on a steel XC48 surface by the electrochemical reduction of Cr (III) in Cr, by always exploiting the parameters which can influence the reduction of chromium from where improvement of the chemical and faradic output.

Key words : Electrochemical oxidation , chromium (III) , chromium(VI) , chemical yield , faradic yield/ electrodeposition, electrochemical reduction , electrolytic deposit , cathodic deposit