

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES**  
**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**



## **Mémoire**

Présenté pour l'obtention du Diplôme de Magister

**En : Génie Industriel**

**Option : Chimie Tannerie**

Par  
**M<sup>elle</sup> Amel BENHADJI**

**Thème**

**Elimination du chrome des boues industrielles par voie  
Electrochimique**

Soutenu publiquement le : 13/ 02 /2008 devant le jury :

M <sup>r</sup> M. HACHEMI	Professeur, UMBB	Président
M <sup>me</sup> N. SABBA	Docteur en chimie, USTHB	Directrice du Mémoire
M <sup>r</sup> D.E. AKRETCHÉ	Professeur, USTHB	Co-Directeur
M <sup>r</sup> M. AMRANI	Maître de conférence, UMBB	Examineur
M <sup>r</sup> M. TALEB AHMED	Chargé de cours, USTHB	Examineur

: κ αῖ

إنّ تقنية الكيمياء-الكهربائية المستعملة لإقصاء و استخراج المعادن الثقيلة الموجودة في المواد الصلبة تنافس، اليوم، التقنيات الكلاسيكية المعروفة. تسمح هذه التقنية بتقليل عدد العمليات الثانوية واقتصاد الماء و المواد الكيميائية. إن هدفها العمل هو استعمال هذه التقنية الجديدة لمعالجة وّحدل مصنع الدباغة بالروبية، للتخلص من الكروم الموجود بكمية معتبرة (أكثر من 7٪). بعد دراسة خصائص العينات و معالجتها بطريقة كلاسيكية ، قمنا بدراسة نتيجة ارتفاع الشدة الكهربائية على استرجاع الكروم باستعمال حمض الكبريت.

### **Résumé :**

La technique électrochimique appliquée à l'extraction ou l'élimination des métaux lourds contenus dans des matrices solides concurrence de plus en plus les procédés conventionnelles connus jusqu'à nos jours. De part sa réalisation *in situ*, la technique permet la diminution du nombre d'opérations unitaires ainsi qu'une économie d'eau et de produits chimiques. Ce travail porte sur l'utilisation de cette nouvelle technique pour le traitement d'une boue rejetée par la tannerie-mégisserie de Rouïba, en vu de l'élimination du chrome présent en quantité considérable (plus de 7%). Après la caractérisation des échantillons et leur traitement par voie classique, nous avons examiné l'effet de l'élévation de l'intensité du courant sur la récupération du chrome en utilisant l'acide sulfurique comme agent lixiviant.

### **Abstract:**

The electrochemical remediation technique is applied for removal of heavy metals from solid matrix. With more emphasis now placed on *in situ* technologies, the electrochemical remediation process is emerging as one of the most promising. Major advantages of this method are: a possible use *in* or *ex situ*, low power consumption. In this study, this new technology is applied to eliminate the chrome from sludge which is rejected by the tannery of Rouiba; this sludge contained the chrome at 7% of weight. After the characterisation of this matter, the chemical treatment (leaching) was made for optimisation of the process, we have examined the effect of increase of the current density on chrome recovery using sulphuric acid.

## *REMERCIEMENTS*

L'étude exposée dans ce mémoire a été effectuée au laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique et Moléculaire de la faculté de chimie, Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.), Alger.

Je tiens à adresser mes remerciements à M<sup>r</sup> D.E. Akretche pour son accueil, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour la confiance et le soutien qu'il m'a accordés.

Je remercie vivement M<sup>me</sup> N. Sabba pour son encadrement et pour la grande disponibilité dont elle a toujours fait preuve.

J'adresse mes remerciements à M<sup>r</sup> M. Hachemi, Professeur à l'Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès (U.M.B.B.), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie M<sup>r</sup>. M. Amrani, Maître de Conférences à l'U.M.B.B. et M<sup>r</sup> M. Taleb Ahmed, Chargé de Cours à l'U.S.T.H.B., d'avoir accepté de participer au jury.

Mes remerciements vont à M<sup>elle</sup> A. Lakkam, Ingénieur du laboratoire d'environnement à la tannerie-mégisserie de Rouïba, de m'avoir aider.

Je tiens à remercier les ingénieurs de l'Office Nationale de Recherche Géologique et Minière (O.R.G.M.) de Boumerdès en particulier M<sup>r</sup> K. Tami. Qu'il trouve ici mes remerciements les plus sincères.

Mes remerciements et ma reconnaissance vont également à tous mes collègues du laboratoire qui m'ont permis de passer des moments agréables parmi eux. A tous les Enseignants et collègues de l'U.S.T.H.B., de l'Ecole Nationale Polytechnique et de l'U.M.B.B. qui m'ont aidés, soutenu durant ces années d'étude et pour leurs conseils.

## SOMMAIRE

Introduction générale.....	1	
<i>Partie Bibliographique</i>		
Chapitre I : Le chrome		
Introduction		
I-1. Propriétés physiques et chimiques.....	4	
I-2. Les complexes de chrome.....	4	
I-2-1. Théorie de Warner.....	4	
I-2-2. Stabilité des complexes.....	5	
I-3. Utilisations du chrome.....	6	
I-4. Répartition naturelle du chrome.....	6	
I-4-1. Répartition dans les roches et les sols.....	6	
I-4-2. Répartition dans les eaux.....	7	
I-4-3. Répartition dans l'atmosphère.....	7	
I-5. Mobilité du chrome dans les sols.....	7	
I-6. Toxicologie.....	8	
Chapitre II : Présentation de la tannerie		
Introduction.....		9
II-1. Procédé de fabrication de cuir.....	10	
II-1-1. Atelier N°1 : Travail de rivière.....	10	
II-1-2. Atelier N°2 : Tannage au chrome.....	10	
II-1-3. Atelier N°3 : Corroyage -finissage.....	10	
II-2. Déchets générés par la TAMEG.....	12	
II-2-1. Les rejets liquides.....	12	
II-2-2. Les rejets solides.....	12	
II-3. Conclusion.....	15	

## Chapitre III : Méthodes classiques de récupération du chrome à partir de boues de tanneries

Introduction.....	16
III-1. Méthodes classiques de récupération du chrome à partir de boues de tanneries.....	16
III-1-1. Incinération.....	16
III-1-2. Traitement thermochimique.....	17
III-1-3. Récupération du chrome par lixiviation.....	17

## Chapitre IV : Lixiviation acide

IV-1. Généralités sur la lixiviation acide.....	19
IV-1-1. Attaque sulfurique.....	19
IV-1-2. Facteurs agissants sur la lixiviation.....	19
IV-1-3. Influence du temps de contact.....	20
IV-1-4. Influence de la température de la pulpe.....	20
IV-1-5. Cinétique de lixiviation.....	21

## Chapitre V : Méthode électrocinétique-Phénomènes physicochimiques -

Introduction.....	22
V-1. Phénomènes physico-chimiques apparaissant au cours de l'électrocinétique	23
V-1-1. Les phénomènes physico-chimiques indépendants du champ électrique...	23
V-1-1-1. Diffusion.....	23
V-1-1-2. Les réactions chimiques.....	24
V-1-2. Les phénomènes électrocinétiques.....	24
V-1-2-1. Electrolyse.....	25
V-1-2-2. Electromigration.....	25
V-1-2-3. Electroosmose.....	26
V-1-2-4. Electrophorèse.....	26
V-2. Synthèse bibliographique.....	26

V-3. Principe de la remédiation électrocinétique.....	28
V-4. Travaux expérimentaux réalisés.....	29
V-5. Récupération du chrome des boues par méthode électrocinétique.....	30

### *Partie Expérimentale*

#### Chapitre I : Caractérisation physico-chimique des boues

Introduction.....	32
I-1. Point et fréquences de prélèvement.....	32
I-2. Caractérisation physique des boues.....	33
I-2-1. Répartition granulométrique.....	33
I-2-2. Détermination de la matière sèche et la teneur en eau sous micro-ondes	34
I-2-3. Détermination du pH, potentiel redox et conductivité électrique spécifique..	34
I-3. Caractérisation chimique.....	36
I-3-1. Dosage du chrome hexavalent.....	36
I-3-2. Dosage du chrome total.....	37
I-3-3. Dosage des cations ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{++}$ , $\text{Ca}^{++}$ ).....	37
I-3-4. Dosage de carbonate de calcium.....	38
I-3-5. Dosage des chlorures dissous dans l'eau.....	38
I-3-6. Dosage des sulfates.....	38
I-4. Conclusion.....	40

#### Chapitre II : Traitements chimiques de la boue

Introduction.....	41
II-1. Procédé expérimental.....	41
II-1-1. Extraction séquentielle .....	41
II-1-2. Mise en œuvre expérimentale de la lixiviation.....	42
II-1-2-1. Résultats et discussion.....	44
II-1-2-1-1. Influence du rapport solide/liquide.....	44
II-1-2-1-2. Influence de l'acidité.....	47
II-2. Conclusion.....	49

#### Chapitre III : procédé expérimental Electrochimique

Introduction.....	50
III-1. Dispositif expérimental.....	50
III-2. Différents paramètres suivis au cours des essais électrochimique.....	52
III-2-1. Dosage du chrome total.....	52
III-2-2. Mesure du pH .....	54
III-2-3. Contrôle de l'électroosmose.....	54
III-2-4. Dosage du chrome hexavalent.....	55
III-3. Résultats et discussion.....	55
III-3-1. Evolution du pH dans les compartiments.....	57
III-3-2. Effet d'électroosmose .....	59
III-3-3. Distribution du chrome dans les compartiments.....	61
III-4. Conclusion.....	64
Conclusion générale.....	65
Références bibliographiques	
Annexe	

## INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de nos sociétés modernes. La conférence des Nations Unies sur l'environnement de Stockholm en juin 1972 a été l'événement qui a donné à l'environnement un intérêt au niveau internationale, reconnaissant sa protection et la gestion efficace des ressources naturelles comme des soucis primordiales. Cette conférence a conduit à la création dans de nombreux pays, des ministères de l'environnement tels que l'on connaît actuellement. La parution du rapport de la CMED (Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement) en 1987, connue sous le nom de rapport Brundtland, est un événement historique de la reconnaissance d'une crise écologique et popularise le concept de développement durable. En 1992, le sommet de la Terre de Rio, Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement a mis l'accent sur la mondialisation des problèmes de pollutions et la nécessité d'une action internationale concertée. Le sommet suivant, réunissant à Kyoto, en 1997 la plus part des pays du globe, a débouché sur la définition d'un protocole engageant les différents pays à limiter et réduire les effets de serres. Ceux de Johannes Bourg, en août et septembre 2002 ont aboutit à une série de mesures pour réduire la pauvreté et protéger l'environnement.

Depuis 30 ans, plusieurs actions internationales tentent de préserver l'environnement en visant notamment la réduction de la pollution. Cette dernière, est le résultat des processus d'urbanisation, démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles.

Parmi les différents types de pollutions (organiques et/ ou minérales), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est en particulier signalé. Il est lié à la spécificité de la contamination souvent multi éléments et aux caractéristiques chimiques du système sol/polluants. La présence de ces métaux dans les sols est particulièrement problématique en raison de leur non biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple zinc, cuivre et le chrome (III)) à faibles concentrations, ils sont toxiques à fortes doses alors

que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium et le chrome (VI)). Lorsque les polluants métalliques sont présents dans le sol, quelque soit la manière dont ils ont été introduit (air, eau, dépôt), l'ensemble des mécanismes physiques, chimiques et biologiques contribuent à leur transformation. Cela peut avoir par conséquent l'immobilisation partielle ou totale des métaux dans les sols ou leur entraînement par les eaux vers les nappes phréatiques.

Les activités de fabrication ou de transformations industrielles ainsi que les différents types de traitements des eaux, qu'il s'agisse de production d'eau potable ou d'épuration des eaux usées d'origine urbaine ou industrielle, conduit à la formation d'une quantité non négligeable de boues. Ces boues se présentent à la sortie des stations, en général, sous forme liquide à forte teneur en matières en suspension, solubles ou insolubles ; il convient donc de les traiter pour diminuer leur volume et de prévoir des moyens surs et économiques pour les rendre non nocives pour pouvoir trouver les possibilités de réutilisation (agricole, énergétique ou autre) et même de les rejeter dans le milieu naturel.

Parmi ces métaux toxiques, le chrome (VI) qui est l'un des métaux les plus utilisés dans l'industrie (en raison du grand nombre d'avantages qu'il procure) représente une sérieuse menace à l'environnement et à la santé de l'homme en particulier. En dénombrant les industries qui utilisent le chrome, nous nous sommes intéressé à la tannerie- mégisserie de Rouiba, qui rejette des quantités importantes d'effluents dont la composition chimique renferme ce métal nocif [1].

C'est la forme hexavalente du chrome qui est la plus problématique [2] car sous cette forme, celui-ci est non seulement toxique mais aussi très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes.

Notre travail s'inscrit dans cette thématique globale et concerne les déchets (boues) issu du prétraitement des effluents de cette filiale, en lui permettant de développer des technologies "propres".

Les techniques électromembranaires de séparation sont des opérations basées sur le transfert sélectif d'espèces ioniques, soumises à un champ électrique

continu, au travers de membranes échangeuses d'ions. Ces techniques ont fait l'objet de nombreux travaux sur l'élimination et récupération d'espèces métalliques à partir des matrices solides [3 ; 4; 5].

Le laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique et Moléculaire, compte plusieurs travaux qui portent sur l'utilisation de ces techniques [6 ; 7 ; 8; 9]. Nous avons donc tenté d'appliquer cette méthode pour l'élimination du chrome de la boue.

Le présent manuscrit est scindé en deux parties, dont la première porte sur une étude bibliographique qui englobe les chapitres qui concernent la chimie du chrome, la présentation de la filiale Tannerie-mégisserie de Rouïba, les méthodes classiques de récupération du chrome à partir de boues de tanneries, des généralités sur la lixiviation et sur le procédé électrochimique.

La deuxième partie du mémoire, consacrée à l'étude expérimentale, se compose de la caractérisation physico-chimique des boues, les traitements chimiques, le traitement de la boue par la nouvelle technique électromembranaire et nous terminerons par une conclusion générale.

## INTRODUCTION

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Beresovsk dans du minerai de plomb à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle (1797) par le chimiste Français N.L. Vauquelin. Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs brillantes qu'il donne à certains de ses composés (du Grec : khrôma, qui signifie couleur) [10]. Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du chrome trivalent. Le chrome est produit à partir de la chromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [11].

## I. LE CHROME

### I-1. Propriétés physiques et chimiques :

Le chrome a un poids moléculaire de 52 gr/mol. La plupart des ses composés sont des solides à la température ambiante, placé dans le groupe VIa du tableau périodique, de numéro atomique 24, de configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$  (exception à la règle de Klechkowski) et paramagnétique de la première série des métaux de transition. Il existe sous forme métallique (valence 0), avec des valences pouvant varier de 2+ à 6+, cependant seuls le trivalent (3+) et l'hexavalent (6+) se rencontrent fréquemment [10].

Le chrome (VI) est stable dans un environnement oxydant (potentiel redox ( $E_h$ ) >10 mV, pH >6), principalement, sous forme anionique [ $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ]. Le chrome (III) se trouve sous forme cationique [ $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ] et sous forme anionique [ $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ] ; il forme aussi d'autres composés sous forme de complexes où leur charge dépend de celle du ligand inorganique ou organique.

Le chrome forme de nombreux complexes dont l'étude théorique de ces derniers est liée au nom de Warner [12].

### I-2. Les Complexes de chrome :

#### I-2-1. Théorie de Warner :

Selon Werner, le complexe de chrome est un édifice polyatomique constitué d'un atome métallique (chrome), qui occupe une position centrale, et d'un certain

nombre d'espèces ioniques (positives ou négatives) ou des molécules (minéraux ou organiques) appelés ligands (coordinats) dissimilés à leurs réactifs.

Certains ligands ne contractent qu'une seule liaison avec l'ion coordinateur (chrome) et sont dits : ligands unidentés. D'autres peuvent en contracter plusieurs. Ce sont des ligands multidentés [12].

L'ion complexe est représenté, conventionnel à l'intérieur de deux crochets, tandis que les anions décelables sont disposés à l'extérieur.

Dans l'ion complexe, le chrome possède deux sortes de valences :

- Les valences principales : si elles sont saturées par des radicaux décelables par leurs réactifs, ces ions sont disposés à l'extérieur des crochets, et si elles sont saturées par des radicaux non décelables c'est-à-dire masqués à leurs réactifs, ces ions sont placés à l'intérieur des crochets. Cette liaison est représentée par un trait continu [12].
- liaisons de coordination : elles s'effectuent qu' à l'intérieur des crochets, leur nombre dépend du rayon de l'ion et de son degré d'oxydation[13] ; l'indice de coordination est de six pour  $\text{Cr}^{3+}$  et quatre pour  $\text{Cr}^{6+}$ . Elles sont représentées par un trait continu.

La charge électrique globale du complexe de chrome est égale à la somme algébrique des charges de l'ion de chrome et de celles des ligands, lorsque ceux-ci sont ioniques.

#### I-2-2. Stabilité des complexes :

Un complexe stable signifie qu'il existe et que, sous des conditions adaptées, il peut être conservé longtemps. Les facteurs affectant la stabilité des complexes sont :

##### a) Champ électrostatique autour du cation :

Parmi les complexes formés par un ligand défini et un ion métallique dans lequel le métal peut présenter plusieurs degrés d'oxydation, ceux où le métal a le degré d'oxydation le plus élevé sont presque toujours les plus stables [14].

##### b) Interaction ion métallique (chrome)- ligand :

La formation de liaisons datives  $p$  joue un rôle important. Cette liaison est le résultat de l'interaction des orbitaux  $d$  complets de l'atome central avec les orbitales  $p$  ou  $d$  libres du coordinaat. De telles liaisons  $p$  conduisent à une augmentation de la stabilité du complexe formé [15].

b) Chélation :

Des molécules polydentates fortement liés au cation par plusieurs liaisons de coordination, forment des chélates particulièrement stables avec les ions de transition. De tels ligands substituent tous les autres ligands du cation et le masquent à ses réactifs.

La stabilité des complexes est fortement accrue par chélation : les bons agents chélateurs multidentés tel que EDTA [16].

I-3. Utilisations du chrome :

Le chrome fut utilisé au début de XIX<sup>ème</sup> siècle dans les procédés de pigmentation aux bichromates pour la photographie. Il est utilisé dans un grand nombre d'applications industrielles exploitant ses qualités dans le processus de tannage, dans le chromage électrolytique, l'industrie de peinture et la photographie.

I-4. Répartition naturelle du chrome :

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

I-4-1. Répartition dans les roches et les sols :

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.Kg- avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.Kg<sup>-1</sup> [17]. Les teneurs en chrome des sols sont largement dépendantes de leur nature. La concentration du chrome présent dans le sol varie entre 10 à 50 mg.kg<sup>-1</sup> [12].

#### I-4-2. Répartition dans les eaux :

L'altération et l'érosion des roches sont une source importante de libération du chrome dans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut être transporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines. Dans l'eau fraîche, la concentration en chrome est en général comprise entre 0,1 à 117  $\mu\text{g.l}^{-1}$  alors que dans les eaux de mer, elle a une moyenne de 0,2 à 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$  [12].

#### I-4-3. Répartition dans l'atmosphère :

Les teneurs en chrome de l'atmosphère varient selon la localisation des zones comme l'Antarctique ou le Groenland présentant des valeurs de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-3} \mu\text{g.m}^{-3}$ . Ces valeurs considérées comme des valeurs basales dues aux poussières constituées de particules de sol amenées par le vent ( $50.10^3$  tonnes par an) ou dispersées par l'activité volcanique ( $1.10^3$  tonnes par an). En comparaison, des analyses effectuées sur des échantillons collectés en zone urbaine, présentent des concentrations pouvant atteindre  $0.03 \mu\text{g.m}^{-3}$ , valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier [17].

#### I-5. Mobilité du chrome dans les sols :

Le chrome (III) et le chrome (VI) peuvent se complexer avec des composés organique et inorganique qui peuvent être transportés sous forme de complexes solubles dans l'eau [18]. Dans un sol alcalin le chrome (III) se trouve insoluble  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; dans un sol acide ( $\text{pH} < 4$ ) il est sous la forme  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  adsorbé par l'argile.

#### 1-6. Toxicologie :

Le Chrome est un oligo-élément essentiel. Il est présent dans les tissus dans son état trivalent.

La toxicologie du chrome diffère nettement selon l'état de valence du ce lui ci, les sels hexavalents sont considérés comme les plus dangereux (effets toxiques et cancérogènes) qui contrairement aux trivalents, peuvent pénétrer l'organisme par n'importe quelle voie, incluent la peau intacte.

## INTRODUCTION

La première entreprise de tannerie algérienne « TAL » a été créée en 1966 dans la capitale du pays [19]. Cette entreprise a changé d'appellation en 1972 et devint « Société nationale des industries des peaux et cuirs (SONIPEC) [20] qui possédait plusieurs unités implantées dans plusieurs wilayas dont l'une d'elles est l'unité mégisserie de Rouïba.

L'entreprise nationale de l'industrie des peaux et cuirs (E.N.I.P.E.C), a été créée en 1982 [21] avec un siège social fixé à Jijel et qui avait comme objectif la gestion, l'exploitation et le développement des activités de collecte et de conservation des peaux brutes, les activités de tannerie et de mégisserie pour la production de cuir naturel et dérivés, les activités de fabrication des cuirs synthétiques et assimilés et enfin les activités de transformation des déchets de cuir pour la production de syndermes.

Un autre changement d'appellation a été apporté en 1998 (information fournie par la filiale) à l'une des unités de cette entreprise située dans la zone industrielle Rouïba-Reghaïa qui se transforme en filiale indépendante de l'E.N.I.P.E.C. C'est la Tannerie-Mégisserie (TAMEG) qui a pour secteur d'activité, le traitement et la transformation des peaux brutes (ovine, bovine et caprine) en cuir, la production de fourrure, la distribution et commercialisation des cuirs.

La technique principale de traitement de peaux qu'utilise cette filiale est le tannage au chrome, qui est une opération de transformation de peaux d'animaux en une matière imputrescible, résistante à l'eau chaude et souple à l'état sec : le cuir. Les principaux avantages de cette technique sont la facilité de mise en œuvre et l'obtention d'un produit (cuir) doté de propriétés physiques et chimiques qui répondent aux exigences commerciales.

La TAMEG utilise, exceptionnellement et à la demande du marché, le tannage végétal pour la fabrication des semelles de chaussures.

## II-1. PROCEDE DE FABRICATION DE CUIR

La filiale TAMEG de Rouïba dispose de trois ateliers (travail de rivière, tannage et corroyage-finissage) à travers lesquels les peaux d'animaux subissent plusieurs opérations unitaires illustrées dans le schéma II-1[22].

### I-1-1. Atelier N°1 : Travail de rivière :

Dans cet atelier, la « peau brute » subit des opérations chimique, biochimique et mécanique telles que l'épilage- pelanage, le confitage et l'écharnage. A la sortie de cet atelier, la «peau en tripe » subit également une acidification en présence de sel (picklage), traitement qui lui confère des propriétés de conservation et pour préparer la peau au tannage au chrome.

### II-1-2. Atelier N°2 : Tannage au chrome :

La seconde étape fondamentale que subit la « peau en tripe », est le tannage au chrome, qui consiste en la transformation de cette matière en «cuir». Le nouveau produit obtenu dans cette étape présente des propriétés suivantes :

- cuir peu hydraté,
- imputrescible,
- résistant à l'eau chaude et
- souple à l'état sec.

### II-1-3. Atelier N°3 : Corroyage –finissage :

Les opérations effectuées dans cet atelier permettent au « cuir fini » d'améliorer son aspect esthétique à travers:

- le toucher,
- la brillance,
- la vivacité de la teinte,
- la correction de défauts et
- la résistance mécanique.

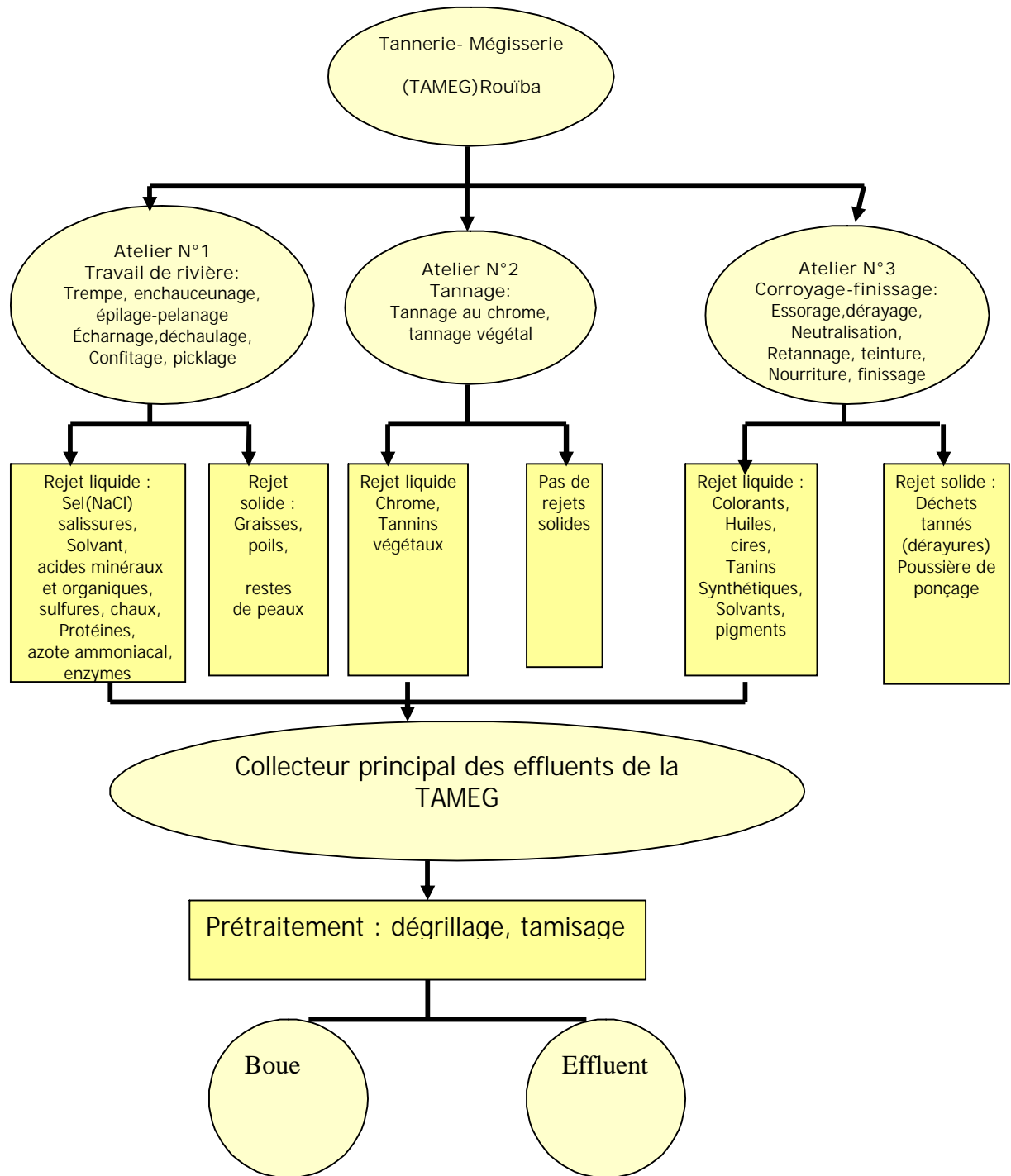


Schéma II-1 : Procédé de fonctionnement de la TAMEG et contribution des ateliers à la pollution [22; 23].

## II-2. DECHETS GENERES PAR LA TAMEG

La filiale Tannerie-mégisserie de Rouïba, utilise des quantités considérables d'eaux de forage et différents produits chimiques dans le traitement des peaux avant leur transformation en cuir. Les produits employés et leur consommation annuelle sont résumés dans le tableau II-1.

L'utilisation dans la fabrication du cuir de sels en quantités importantes (chlorures, sels de calcium), ainsi que les substances minérales et organiques issues du traitement des peaux vont se retrouver dans les effluents rejetés par la tannerie. Nous classons les rejets en deux types : liquides et solides.

### II-2-1. Les rejets liquides :

Les rejets liquides regroupent les effluents de tous les ateliers de production. Les rejets issus des opérations de « rivière », ont un caractère basique et ceux issus des opérations de tannage ont un caractère acide. D'après les données dont nous disposons, les quantités moyennes générées sont estimées à 230.000 m<sup>3</sup> par an pour un traitement de 5500 peaux par jour [23] et environ 170.840 m<sup>3</sup> par an pour un traitement de 2000 peaux par jour en 2006.

Tous ces effluents se rejoignent dans un collecteur principal (Schéma II-1), où ils subiront un prétraitement mécanique. Le rejet ainsi obtenu est déversé dans le collecteur de la zone industrielle Rouïba-Reghaïa avant d'atteindre la station d'épuration urbaine de Réghaïa. Le tableau I-2 donne un aperçu sur la composition moyenne des rejets liquides de la TAMEG, selon un rapport interne de la filiale datant de 2001 (dernier rapport disponible).

### II-2-2. Les rejets solides :

Ces rejets sous différentes formes sont évacués vers la décharge publique de Oued-Smar (Alger). La nature de ces rejets et leurs quantités générées, toujours d'après le même rapport, sont décrits dans le tableau II-3.

Tableau II-1 : Consommation annuelle de produits chimiques dans la tannerie- mégisserie de Rouiba en 2006 [24].

<i>Produit</i>	<i>consommation (Kg/an)</i>
Antiseptique	250
Chaux hydratée	577
Sulfure de sodium	13350
Sulfate d'ammonium	6100
Dégraissants	11714
Confit	1075
Antitartre	180
Acide formique	19265
Sel de chrome	15525
Détergent	326
Formiate de sodium	1060
Bicarbonate de sodium	3650
Tannins synthétiques	1514
Acide oxalique	100
Les huiles	10189
Sel industriel (NaCl)	22050
Acide sulfurique	2109
Ammoniaque	60
Pigments	877
Tanin végétal (Quebracho)	850
Pénétrateur	100
Résines	4326
Laques	2000
Diluant synthétique	25
Caséines	240
Modificateur de toucher	85
Colorants	1090
Cires	525

Tableau II-2 : Composition moyenne du rejet liquide de la TAMEG [23 corrigée ; 25].

Paramètre	Concentration (mg/l)	Quantité par jour	Norme algérienne (mg/l)
Matières en suspension (MES)	1 500	1.57 tonnes/jour	400
Demande biologique en oxygène (DBO <sub>5</sub> )	514	537 Kg/jour	350
Demande chimique en oxygène (DCO)	2 600	2.72 tonnes/jour	850
Sulfures	133	139 kg/jour	-
Chrome total	53	55 kg/jour	3

Tableau II-3 : Nature des rejets solides et quantités générées [23].

Type de déchet	Quantité (kg/jour)
Déchet de peaux putrides avec restes de laine ou de poil.	200
Carnasses (surplus hypodermique)	450
Dérayures (déchets de cuir tanné)	200
Poussières de cuir	50
Déchets d'échantillonnage	250
Déchets issus du traitement mécanique des rejets liquides (boues étudiées)	600

### II-3. CONCLUSION

Les données présentées dans les différents tableaux montrent que la filiale TAMEG génère de grandes quantités de déchets comportant des produits toxiques. La filiale dispose d'une station d'épuration des rejets liquides mais malheureusement pas fonctionnelle à ce jour. Ainsi, aucun traitement de ces rejets n'est effectué en aval de la filiale.

## INTRODUCTION

Les techniques de traitement de sites, sols et boues sont souvent complexes et coûteuses. Le traitement d'un site impliquant presque toujours la mise en œuvres simultanées ou successives de plusieurs procédés.

### III-1. METHODES CLASSIQUES DE RECUPERATION DU CHROME A PARTIR DE BOUES DE TANNERIES

Les procédés les plus utilisés pour la récupération du chrome des boues de tanneries sont : l'incinération, le traitement thermochimique et la lixiviation.

#### III-1-1. Incinération :

Cette technique nécessite de hautes températures pour détruire les produits polluants, qui sont convertis en gaz carbonique, en vapeur d'eau et en différents autres résidus de la combustion.

Bradford [26] a constaté que la quantité de boue de tannerie est réduite de 70 à 90 % et que le chrome est concentré par le facteur 3 après incération sous des conditions alcaline et à température comprise entre 285 et 585°C. Les cendres produites contiennent du chrome hexavalent soluble récupéré en solution de bichromate après lixiviation acide ; ou bien sous forme d'hydroxyde de chrome (III) après sa réduction. Le traitement des boues de la tannerie est estimé à 60,50 \$/tonne de boue sèche, ce qui démontre que la récupération du chrome est extrêmement coûteuse.

Swarnalatha et *al.* [27] ont incinéré à 800°C sous air ( $N_2:O_2$ - 90:10 v/v) une boue séchée ; issue du traitement chimique des effluents de tannerie suivie d'une étape de solidification / stabilisation utilisant le ciment et le gypse. Cette étape a pour but d'immobiliser les contaminants (Chrome (III)) dans la matrice solide.

Les briques solidifiées sont utilisées en tant que matériaux de construction. L'étude a démontré que l'incinération d'un gramme de la boue de tannerie nécessite + 1.9Kj d'énergie.

### III-1-2. Traitement thermochimique :

Ce traitement consiste à chauffer la boue séchée issue de traitement d'effluent de tannerie à 450°C, dans un appareil appelé ENERSLUDGE [28]. Les vapeurs produites sont condensées et transformées en huile utilisée en tant que combustible industriel (diesel pour les machines). Le charbon issu contient des sulfures à 90 % et des métaux. Le processus ne génère aucun déchet en dégradant une grande quantité d'organochlorine et en immobilisant les métaux lourds dans le charbon.

### III-1-3. Récupération du chrome par lixiviation :

Les études effectuées par Challal [1], ont évalué l'efficacité d'une méthode de dissolution à l'acide sulfurique, pour la récupération du chrome à partir d'une boue issue d'un traitement physico-chimique de l'effluent de la tannerie de Rouïba. La liqueur obtenue est traitée avec du bicarbonate de sodium dans le but d'obtenir du sulfate basique de chrome afin de le réutiliser dans le processus de tannage.

Macchi et *al.* [29] présentent les résultats obtenus lors du traitement d'une boue (issue du traitement physico-chimique d'effluent de tannerie Italienne) qui consiste à une lixiviation à l'acide sulfurique à pH 1 suivie d'une oxydation avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le Cr (VI) obtenu est réduit en milieu basique (la soude) en Cr (III). Le coût de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaOH représentent un facteur économique limitant l'utilisation de ce traitement.

Une boue de station d'épuration d'eaux usées d'une tannerie du Québec a fait l'objet d'une étude par Shen et *al.* [30] afin de déterminer l'effet des facteurs sur l'extraction du chrome (III), aluminium, fer, calcium, magnésium et le zinc en

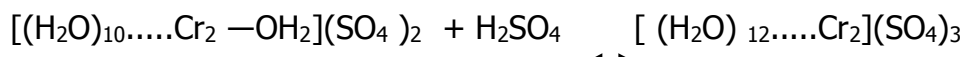
utilisant des acides minéraux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{HNO}_3$ ). Les résultats ont démontré que la nature de la boue (humide ou sèche) n'influence pas le rendement de lixiviation qui est maximum en utilisant une solution d'acide sulfurique à pH compris entre 1 et 3 durant deux à trois heures à faible température (20 °C-30°C).

## IV-1. GENERALITES SUR LA LIXIVIATION ACIDE

La lixiviation est une opération de dissolution des métaux valorisables en vu de leur récupération ultérieure. Elle consiste cependant à la mise en contact d'une phase solide (minerais, concentré, sol, boue, etc.) et une phase liquide (réactifs). Selon la solution lixiviante nous distinguons plusieurs types de lixiviations. Le choix des agents lixiviant dépend de plusieurs facteurs dont la nature, la forme chimique dans laquelle se trouve le métal, la physico-chimie des matériaux, le coût des réactifs, etc. L'acide sulfurique est le plus couramment utilisé vu son faible coût par rapport à d'autres acides.

### IV-1-1. Attaque sulfurique :

Lors d'une attaque acide à l'acide sulfurique, le précipité de chrome (hydroxyde de chrome) se transforme en sulfate de chrome selon les réactions suivantes [31] :



### IV-1-2. Facteurs agissants sur la lixiviation :

Le but de la lixiviation est la mise en solution des éléments métalliques. Pour y parvenir, plusieurs facteurs doivent être considérés. Les principaux paramètres qui ont une influence sur la solubilisation des métaux sont :

- Concentration de l'agent lixiviant,
- Température du milieu,
- Temps de contact entre les particules constituant la charge et le solvant,
- Vitesse d'agitation,
- Granulométrie,
- Concentration de l'agent oxydant ou réducteur,

- Densité de la pulpe (matrice solide).

#### IV-1-3. Influence du temps de contact:

Le temps de contact a une influence sensible sur la mise en solution d'un élément métallique. Il doit satisfaire le rendement de récupération des métaux valorisables.

#### IV-1-4. Influence de la température de la pulpe:

La température joue un rôle important dans les réactions hétérogènes. En effet, quel que soit le phénomène élémentaire contrôlant la vitesse, celle-ci augmente avec la température (sauf de rares cas où les conditions thermodynamiques deviennent défavorables). L'influence de la température sur la vitesse d'une réaction sera plus ou moins marquée suivant la nature du phénomène élémentaire qui contrôle cette vitesse. C'est ainsi que pour la diffusion interne dans un solide, la température est proportionnelle au coefficient de diffusion, et la relation entre eux est donnée par Stokes Einstein :

$$D = \frac{RT}{6,28 N r \mu}$$

Avec

D : coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),

R : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),

T : température en K,

N : nombre d' Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$ ),

r: le rayon des grains (m),

$\mu$  : viscosité (Pa.s).

Pour une diffusion externe dans un film liquide, le coefficient de diffusion est exponentiel à la température :

$$D = D_0 e^{-E/RT}$$

$D_0$  : coefficient de diffusion à  $T = 298 \text{ K}$

$E$  : énergie d'activation (J)

Le choix de la température doit être tel qu'on évite la formation des substances susceptibles de compromettre le bon déroulement de l'opération tel que la désorption du mélange gazeux qui modifie le caractère réducteur du mélange [32 ; 33].

#### IV-1-5. Cinétique de lixiviation:

La lixiviation est un des types de réaction solide-liquide qui a fait l'objet de plusieurs travaux. Cependant, la multiplicité des systèmes réactionnels et les très abondants cas particuliers rendent difficile l'établissement d'une règle générale.

La réaction globale solide-liquide peut être décomposée en cinq étapes principales, lors qu'il n'y a pas intervention de gaz [34 ; 35]:

- Le transport des réactants de la masse de la solution à la surface du solide,
- L'adsorption du réactant à la surface du solide,
- Réaction chimique proprement dite à l'interface,
- La désorption du ou des produits de la réaction,
- Transport du ou des produits vers la masse de la solution.

L'une ou l'autre de ces étapes, peut contrôler la vitesse globale de la réaction, et la distinction est faite en se basant sur la valeur des énergies d'activation.

## INTRODUCTION

La contamination des sols dans les pays industrialisés représente une sérieuse menace pour l'environnement. Ainsi, depuis une vingtaine d'années, des techniques de traitement des sols ont été utilisées pour remettre en état, des sites contaminés aussi bien en Europe qu'aux U.S.A. et au Canada. Les techniques appliquées en pratique, sont les techniques d'extractions/ classification et les techniques de réhabilitation par voie biologique [36]. Cependant, dans le cas des contaminations par des composés inorganiques, seules les techniques thermiques (mal adaptées à l'élimination des métaux lourds à l'exception du mercure) et l'excavation sont utilisées. Il y a donc, une nécessité et un défi technologique d'améliorer ces techniques et de développer des processus alternatifs pour l'élimination des métaux lourds.

L'utilisation directe d'un courant électrique, s'est avéré donc une technologie novatrice pour la restauration *in situ* et également *ex-situ* des sols pollués, à la fois d'éléments organiques et inorganiques.

Le processus est conduit par un courant continu appliqué entre deux électrodes implantées dans le site, ce qui induit le mouvement des contaminants vers les extrémités. Bien que l'idée de décontamination des sites pollués faisant appel au champ électrique soit relativement originale, elle puise son concept dans le travail précurseur de Casagrande [37], qui a appliqué la procédure d'électroosmose à la déshydratation des sols en Allemagne vers les années 30. Les applications sont restées limitées car elles heurtent à beaucoup de difficultés selon Segall et *al.* [38].

Les mécanismes de transport qui gouvernent cette technique dite électrocinétique ou processus électrochimique, sont l'électromigration, l'électrophorèse et l'électroosmose (figure IV-1) couplés à l'électrolyse et les réactions géochimiques [39].

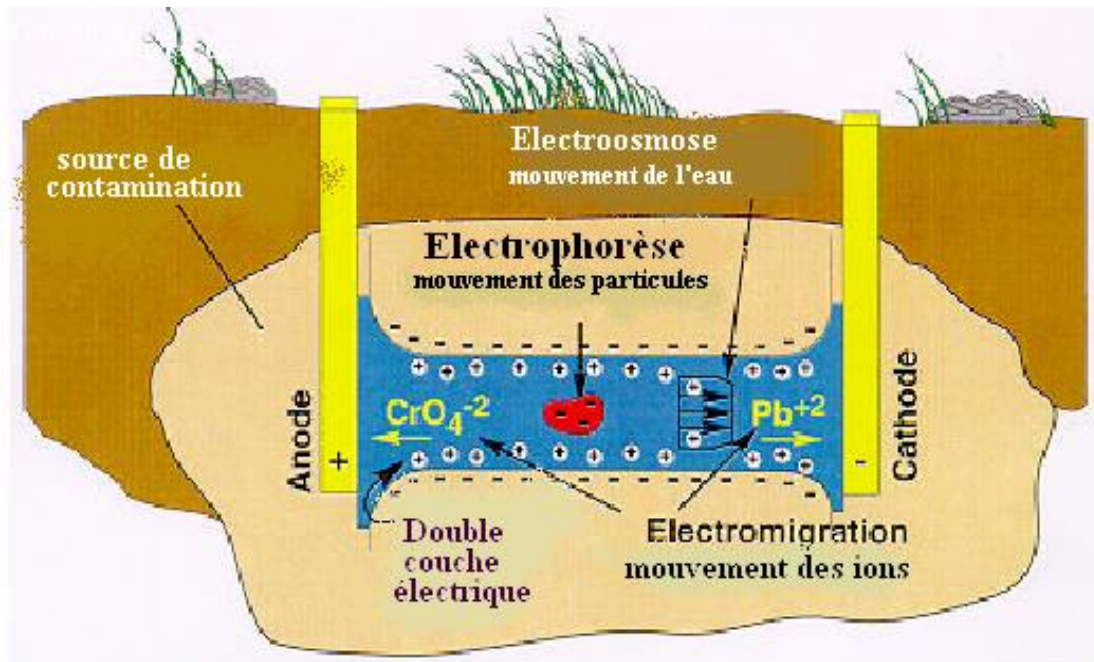


Figure IV-1 : Mécanismes de transport dans la décontamination électrocinétique [39].

## V-1. PHENOMENES PHYSCO-CIMIQUES APPARAISSANT AU COURS DE L'ELECTROCINETIQUE

Parmi l'ensemble des phénomènes physico-chimiques qui apparaissent au cours de l'électrocinétique d'un milieu, il faut distinguer ceux qui dépendent ou non du champ électrique. En effet, certains phénomènes sont directement provoqués par le champ électrique imposé aux bornes du milieu poreux alors que d'autres en sont totalement indépendants.

V-1-1. Les phénomènes physico-chimiques indépendants du champ électrique :

V-1-1-1. Diffusion :

La diffusion peut jouer un rôle significatif au cours du transport des métaux. Elle augmente considérablement pendant l'évolution du traitement. Ceci provient du développement des gradients de concentration et de la diminution des quantités des espèces métalliques impliquées dans le transport [39 ; 40].

La densité du flux massique de diffusion sous un gradient de concentration de la  $j^{\text{ème}}$  espèce,  $J_j^d$  ( $\text{mol. m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), peut être exprimé par la première loi de Fick :

$$J_j^d = -D_j^* \nabla c_j$$

Où  $c_j$  est la concentration molaire de l'espèce  $j$ ,  $D_j^*$  désigne le coefficient de diffusion effective de l'espèce ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) exprimé par :

$$D_j^* = D_j \zeta \eta$$

$\zeta$ : facteur de tortuosité,

$\eta$ : facteur de porosité,

$D_j$ : coefficient de diffusion en solution à dilution infinie ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

.

V-1-1-2. Les réactions chimiques :

Lors de la dépollution d'un milieu poreux, un grand nombre de réactions chimiques peuvent éventuellement se produire suivant la nature de la phase solide, les espèces chimiques en présence dans la phase liquide, et les conditions physico-chimiques du système telles que le pH et la température. Il peut s'agir de réactions de précipitation/dissolution, d'adsorption/désorption, de complexation, ou encore de réactions d'oxydo-réduction par exemple.

Au cours d'une électrodécontamination, les ions  $\text{H}^+$  générés à l'anode vont assister et aider la désorption des entités métalliques et la dissolution de la plupart des précipités habituellement rencontrés. En effet, les phénomènes électrocinétiques, qui seront détaillés par la suite, provoquent le mouvement des espèces chimiques mais n'agissent que sur les espèces en phase liquide [41].

V-1-2. Les phénomènes électrocinétiques :

Les phénomènes électrocinétiques sont provoqués par un champ électrique imposé à un milieu poreux et comprennent à la fois des réactions électrochimiques aux électrodes (électrolyse) et des mécanismes de transport (électromigration, électroosmose et électrophorèse).

### V-1-2-1. Electrolyse :

Les réactions d'électrolyse sont dominantes au voisinage des électrodes. En effet ; l'application du courant électrique donne lieu à des réactions d'oxydation à l'anode générant ainsi un front acide. Inversement, des réactions de réduction au voisinage de la cathode propagent un front basique [42].

À l'anode :  $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 (\text{gaz}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{é}$

À la cathode:  $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{é} \rightarrow 4 \text{OH}^- + 2 \text{H}_2 (\text{gaz})$

### V-1-2-2. Electromigration :

L'électromigration est le déplacement des ions de la solution interstitielle d'un milieu poreux, provoqué par une différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Les ions se dirigent vers l'électrode de signe opposé à leur charge, les cations vers la cathode et les anions vers l'anode, parallèlement au champ électrique imposé [39; 40 ; 43].

Le flux massique de migration d'une espèce  $j$  chargée est exprimé par :

$$J_j^{\text{éme}} = - (z_i/|z_i|)\mu_j^* c_j \nabla \Phi$$

Où  $\mu_j^*$  désigne la mobilité ionique effective ( $\text{m}^2.\text{V}.\text{s}^{-1}$ ), et  $\nabla\Phi$  gradient du potentiel électrique ( $\text{V}.\text{m}^{-1}$ ) imposé aux bornes du milieu poreux. Le terme  $(z_i/|z_i|)$  permet de tenir en compte du sens du flux d'électromigration suivant la charge de l'ion.

Il n'existe pas de méthode rigoureuse pour mesurer la mobilité ionique effective. Toutefois, on peut estimer le flux massique d'électromigration,  $J_j^{\text{éme}}$ , en supposant la relation de Nernst-Townsend-Einstein reliant  $D_j$  et  $\mu_j$  valable pour les ions dans le fluide du pore. Il s'en suit :

$$\mu_j^* = \mu_j \zeta \eta = D_j^* z_j F / (RT)$$

Où :

$\mu_j$  : mobilité ionique en solution infiniment diluée ( $\text{m}^2.\text{V}.\text{s}^{-1}$ ),

$z_j$  : valence de l'ion  $j$ ,

$F$  : constante de Faraday,

$R$  : constante des gaz parfaits ( $8.3144 \text{ J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ),

$T$  : température absolue (K).

### V-1-2-3. Electroosmose :

Lorsqu'un champ électrique est imposé entre deux électrodes situées de part et d'autre d'un milieu poreux, saturé par une solution ionisable, on observe le déplacement du liquide, en l'absence de tout gradient de pression appliqué au milieu. Casagrande [37] a observé au cours de ses travaux (portant sur l'électroosmose dans les sols naturels) que le flux électroosmotique macroscopique obéit à une loi simple. En effet, il a montré que le flux électroosmotique,  $q_{eo}$ , ( $m^3 \cdot s^{-1}$ ) est proportionnel au gradient de potentiel électrique appliqué au milieu poreux de longueur  $L$  (m), ainsi qu'à la section totale du milieu poreux perpendiculaire au flux,  $S$  ( $m^2$ ), et à un coefficient de perméabilité électroosmotique,  $\kappa_e$  :

$$q_{eo} = \kappa_e (V\Phi/L)S$$

avec :

$V\Phi$  : gradient du potentiel électrique ( $V \cdot m^{-1}$ ),

$\kappa_e$  : coefficient de perméabilité ( $m^2 V^{-1} s^{-1}$ ).

### V-1-2-4. Electrophorèse :

L'électrophorèse est le déplacement, induit par un gradient de potentiel, de particules chargées (colloïdes, protéines, ...) dans une solution. Lors de l'étude du procédé d'électrodécontamination, l'électrophorèse est un phénomène généralement négligé car dans les milieux poreux considérés, le mouvement des particules solides est très restreint [42].

## V-2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

L'électrocinétique est un procédé considéré comme adapté au traitement des pollutions minérales, bien qu'il soit aussi applicable à certains polluants organiques, de par leur solubilité dans l'eau ou leur caractère polaire (comme le phénol). Son réel développement (il est en effet déjà utilisé aux Pays-Bas et aux USA) nécessite d'importants efforts de recherche permettant non seulement une optimisation énergétique (sans doute un des points clés de l'essor du procédé),

mais d'une manière générale une modélisation capable d'aider à l'optimisation de l'ensemble du procédé (utilisation des réactifs, temps de traitement ...).

Le nombre d'études sur la technique est très important, nous avons donc sélectionné quelques articles de façon à obtenir des informations globales sur la technologie du procédé, la description de la technique et l'étude des paramètres physico-chimiques.

Durant les années 30, l'intérêt de l'utilisation du potentiel électrique pour les sols fut clairement établi. Puri et Anand (1936) [44] ont testé la faisabilité de l'application d'un potentiel électrique à travers un sol pour l'élimination des ions sodium dans le but d'améliorer la qualité du sol. Casagrande (1948) [37] était le pionnier de la découverte de l'effet de l'électroosmose sur l'assèchement des sols à pores de faibles tailles. Il a utilisé cette technique pour la stabilisation des masses des polluants dans le sol au moment où les procédés classiques ont échoués.

Quelques années plus tard, Bruch et Lewis (1973) [40] avaient proposé d'élargir les privilèges des phénomènes électrocinétiques au contrôle des sols pollués à faible perméabilité hydraulique, en se basant sur des considérations théoriques. En 1980, le déplacement des espèces métalliques dans le sol sous l'action du champ électrique a été présenté pour la première fois par Segall et *al.* [38] qui a testé l'assèchement des sols *in situ* afin d'évaluer la capacité de la technique et dans ces eaux éliminées par assèchement, existaient plusieurs métaux lourds. La majorité des travaux de recherches scientifiques sur la technique fut publiée après les années 80, tels que les travaux de Dutch compagnie géotechnique [45] après ceux de State Université de Lousiana [43], Lehigh University [38] et les travaux appartenant à Massachusetts Institute of technology [40].

Le nombre de travaux de recherches sur la technique électrochimique appliquée aux sols pollués fut inférieur à 20 articles dans les années 80. Mais

durant les années 90 plus de 400 publications ont apparu dans les différentes revues.

### V-3. PRINCIPE DE LA REMEDIATION ELECTRODIALYTIQUE

La remédiation électrodialytique, représenté sur la figure V-2 [46], est basée sur le principe de l'électrodialyse.

Ce procédé de séparation et de concentration combine le caractère permselectif des membranes échangeuses d'ions avec la force d'entraînement fournie par une différence de potentiel appliquée à deux électrodes séparées alternativement par des membranes échangeuses de cations (MEC) et des membranes échangeuses d'anions (MEA). La solution circulant dans le circuit de dilution s'appauvrit en ions : c'est le diluat, tandis que les deux compartiments contigus, ou compartiments de concentration, voient augmenter la teneur en ions de leurs solution (le concentrat).

La solution (diluât) est remplacée par la matrice solide qui peut être un sol, sédiment, ou autre. Ainsi la disposition des membranes échangeuses d'ions favorise la chimie du spécimen et empêche le passage des ions, en provenance des compartiments électrolytique vers le solide.

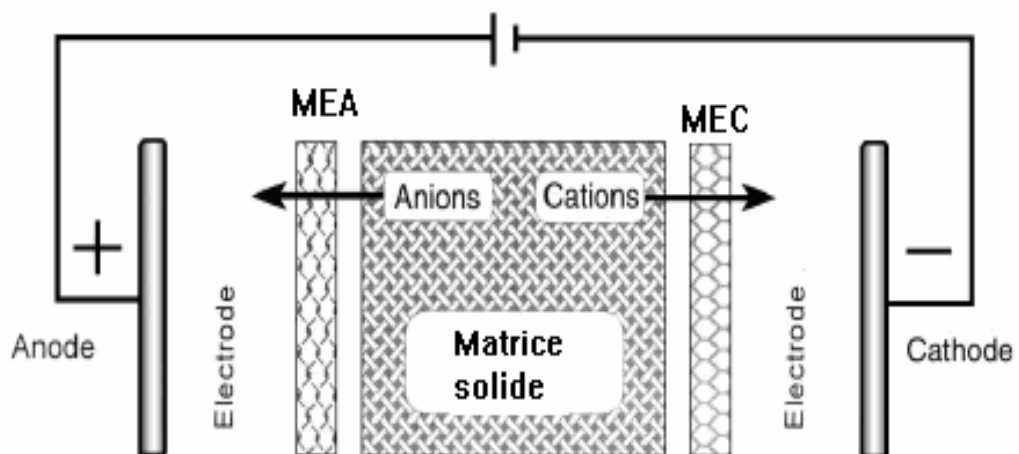


Figure V-2 : Principe général de la remédiation électrodialytique.

#### V-4. TRAVAUX EXPERIMENTAUX REALISES

En 1997, Hansen et *al.* [47] ont testé cette technique pour différents types de sol. En effet, ils ont étudiés à la fois un sol provenant d'une aire de stockage de conservation de bois (Cu : 1400 mg.Kg<sup>-1</sup>, Cr : 330 mg.Kg<sup>-1</sup>), un autre échantillon prélevé d'un site industriel contenant spécialement du Hg : 6815 mg.Kg<sup>-1</sup>, et un échantillon provenant d'un site à proximité d'une usine de transformation des métaux (Cu:3200, Pb : 830, Zn: 2400 mg.Kg<sup>-1</sup>).

En traitant un sol pollué par le cuivre (1360 mg.Kg<sup>-1</sup>) par la méthode électromembranaire, Ottosen et *al.* en 1997 [48] ont montré qu'avec des densités de courant comprises entre 0.1 et 0.2 mA.cm<sup>-2</sup>, le taux de récupération de ce métal augmentait avec les valeurs croissantes du courant. Au bout de 72 jours de traitement, la teneur résiduelle du cuivre était inférieure à 100 mg.Kg<sup>-1</sup>. Cependant, le courant électrique produit également la dissociation de l'eau aux interfaces des membranes, selon l'étude effectuée par Ottosen et *al.* [49]. En effet, un profil acide est remarqué à l'interface anodique permettant ainsi une dissolution et la mobilisation des métaux, tandis qu'à l'interface cathodique, le milieu est alcalin induisant la formation des hydroxydes qui peuvent s'adsorber sur les membranes et provoquer l'élévation de la résistance électrique du système [50].

La réussite de la technique a incité l'équipe danoise par Ottosen à généraliser le procédé à différents types de solides. Ce travail a concerné les déchets municipaux d'incinération composés de quelques métaux lourds (Cd, Zn, Pb, Cu, et Cr) et leurs traitements avec une solution constituée de 1.25% d'ammoniaque et de 0.25M de citrate d'ammonium avec un rapport liquide/solide égal à 7.5. Au bout de deux semaines de remédiation électrodialytique, l'élimination des métaux concernés n'était pas uniforme [51 ; 52].

La technique électrodialytique de traitement des déchets solides, a aussi été appliquée à des cendres de bois [53].

Tous ces travaux ont indiqué que le taux d'élimination dépend de la densité de courant imposée et de la quantité d'agent de dissolution introduit dans le compartiment central. Cette dernière quantité s'exprime en rapport liquide /solide.

## V-5. RECUPERATION DU CHROME DES BOUES PAR METHODE ELECTROKINETIQUE

Concernant les échantillons de boues traitées par cette nouvelle technique, nous citons les travaux de Kim et *al.* [2] (en 2002) qui ont étudiés une boue issue d'une digestion anaérobie prise à partir d'une station urbaine de traitement d'eaux usées à Kwangju en Koré ; pour l'élimination de quelques éléments métalliques comme le cadmium, chrome, cuivre et le plomb. L'expérience a été menée dans une cellule à trois compartiments sous un courant électrique continu de 2 A pendant 120 heures. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de la récupération des métaux lourds dépend de la nature de la fraction où chaque métal existe ; les fractions à liaisons fortes telles que la fraction organique et résiduelle ont un faible rendement pour la récupération des métaux.

Wang et *al.* [54] ont également testé la méthode électrocinétique pour le traitement d'une boue déshydratée issue d'une digestion anaérobie à partir d'une station d'épuration d'eaux usées industrielles concentrées en métaux lourds suivants : zinc, cuivre, chrome, nickel, arsenic et le plomb. Le processus électrocinétique qu'a subit cette boue (acidifiée avec de l'acide nitrique pendant 24 heures) a duré sept jours sous un gradient électrique de  $1.25\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Le rendement de récupération est de l'ordre suivant :  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Pb}$  avec 67.8% de rendement de récupération du chrome.

Des études réalisées par Yuan et *al.* [55] ont traité une boue ; issue d'une station d'épuration d'eaux usées industrielles en Taiwan ; par le procédé électrocinétique utilisant un gradient de potentiel constant de  $1.25\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$  pendant cinq jours pour la récupération du chrome, cuivre, fer, nickel, plomb et le zinc utilisant l'eau, dodecylsulfate de sodium (SDS) et l'acide citrique en tant qu'agents lixivants. Le rendement de récupération des métaux avec les lixivants cités

auparavant est respectivement 11-60%, 37-77% et 43-78%. Le rendement le plus élevé pour la récupération des métaux est celui utilisant l'acide citrique selon l'ordre suivant : Cu>Pb>Ni>Fe>Zn>Cr ; avec un rendement de 53% pour le chrome. Il a été remarqué que le pH du réservoir cathodique n'a pas été affecté par la production des hydroxydes (OH<sup>-</sup>) à cause de l'acidité de l'acide citrique.

## INTRODUCTION

Les corps polluants et leurs produits de transformation, émanant de la phase liquide, qu'elle qu'en soit la nature, se trouvent finalement rassemblés dans des suspensions plus ou moins concentrées dénommées « boues ». Le caractère commun de toutes les boues est qu'elle constitue un déchet possédant ou pas un caractère polluant et toxique. En effet, certaines boues peuvent être chimiquement inertes, tandis que d'autres sont nauséabondes et souvent toxiques selon leurs provenances (traitement eaux résiduaires urbaines et industrielles).

Bien que la pollution dans les effluents, provoquée par la tannerie-mégisserie de Rouïba ait fait l'objet déjà de plusieurs études [1; 56] elles ont surtout concerné le traitement des rejets liquides mais pas des boues issues de cette filiale. Nous nous proposons donc, d'évaluer la composition physico-chimique de ces dernières avant d'examiner les éventuels traitements tels que l'élimination du chrome.

### I-1. POINTS ET FREQUENCES DE PRELEVEMENT

Les échantillons de boues étudiés ont été prélevés manuellement à partir des machines de prétraitement (dégrilleur, tamiseur) de la tannerie, en décembre 2006. Ce prélèvement a été effectué volontairement en période sèche afin d'éviter les effets de dilution causés par les pluies.

Les opérations de prélèvement ont été réalisées sur une période de 7 heures avec des intervalles de temps variables entre 2 et 3 heures. Notons que l'échantillonnage a été réalisé une heure après chaque rejet déversé (de chaque atelier).

Les boues ainsi récoltées, ont été mises dans des boîtes en polyéthylène et conservées dans le réfrigérateur à une température comprise entre 2 et 5°C. Les boues ainsi prélevées composées essentiellement de restes de laine et de poils présentent les aspects physiques suivants :

- boue essorée mouillée,
- compacte,
- couleur hétérogène : bleue- verdâtre et noire,
- odeur nauséabonde.

Certaines analyses nécessitent un séchage de matière (dosage du chrome, des cations, des sulfates, etc.), que nous avons effectué dans une étuve à une température de 40°C pendant 12 heures.

Nous avons analysé dans un premier temps deux boues, l'une est issue du bain de tannage uniquement (boue n°1) et l'autre représente un mélange de boues issues des trois ateliers (boue n°2).

## I-2. CARACTERISATION PHYSIQUE DES BOUES

### I-2-1. Répartition granulométrique :

L'étude de la distribution granulométrique est déterminée par tamisage à partir de boues séchées ( boues n°1 et boue n°2) sur des tamis de diamètre des pores allant de 4 mm à 40 µm sur un tamiseur électrique (Granulo Retsch) à 60 vibrations pendant 30 minutes.

Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure I-1.

La figure montre que la granulométrie des boues est supérieure à 4 mm cela est dû à la présence de laine (boules de laine). Lors du tamisage, (diamètre des pores des tamis >0,335 mm) les boues contiennent des dérayures, des petits morceaux de cuir, des débris végétaux, des cailloux et du calcaire, présents en grande quantité dans la boue n°2 de fait de la production de déchets dans les ateliers de travail de rivière et corroyage-finissage.

Étant donné que la granulométrie est supérieure à 4 mm, les boues seront séchées sans tamisage pour les tests chimiques et électrochimiques.

I-2-2. Détermination de la matière sèche et de la teneur en eau sous micro-ondes :

L'échantillon de boue humide est chauffé sous effet de micro-ondes (Four à micro-onde domestique « SAMSUNG »). La masse de l'échantillon séché représente la masse de matière sèche contenue dans l'échantillon humide [57].

Les résultats (tableau I-1) montrent que les boues peuvent être classées en boues solides car le pourcentage d'humidité est inférieur à 75 % [58]

La boue totale (boue n°2) contient plus de matière sèche que la boue n°1 issue du bain de tannage, nous attribuons ce résultat au fait que les ateliers de travail de rivière et corroyage- finissage produisent plus de déchets solides.

I-3-3. Détermination du pH, potentiel redox et conductivité électrique spécifique :

La mesure du pH [59] et du potentiel redox, est effectuée à 20°C après dilution de la boue (sans être séchée) dans l'eau distillée (1/20, m/m) à l'aide d'un pH-mètre (TIM-900).

Quant à la mesure de conductivité électrique spécifique [60], l'échantillon séché de granulométrie 2 mm a été effectué dans l'eau distillée avec un rapport d'extraction de 1/10 (m/v). Le conductimètre qui a permis cette mesure est de type SARTORIUS.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I-2.

Selon Rai et *al.* [61] les potentiels trouvés à pH = 9 supposent que le chrome est sous forme d'hydroxyde de chrome (figure I-2).

La teneur en électrolytes hydrosolubles (conductivité électrique spécifique) dans la boue n°2 est supérieure à celle dans la boue n°1. Ceci est dû à la présence de sels utilisés dans les ateliers. Dans les deux cas, la mesure est faible traduisant une faible présence d'ions conducteurs de courant dans les boues.

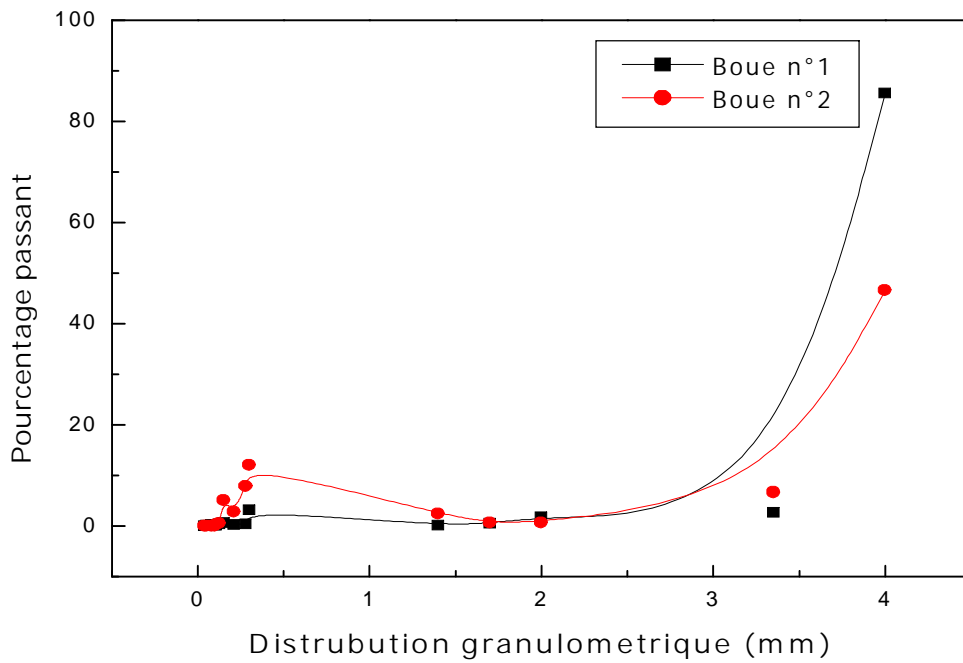


Figure I-1 : Diagramme de la distribution granulométrique des boues.

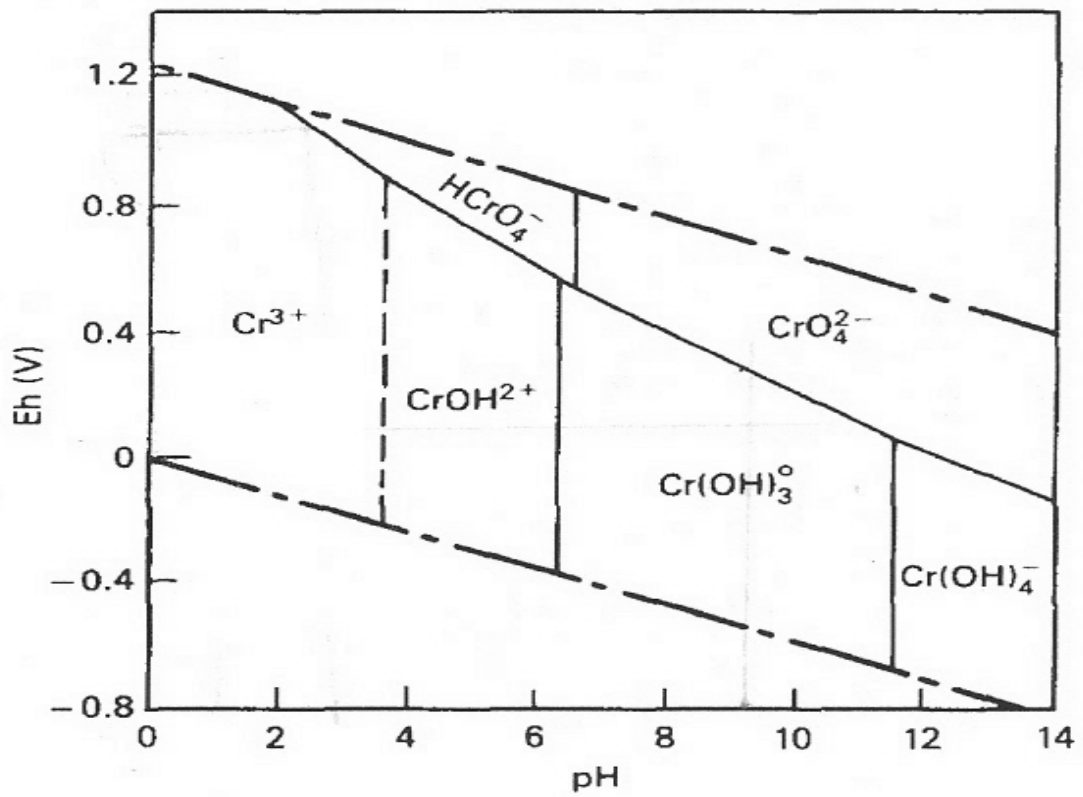


Figure I-2 : Diagramme  $E_h$  - pH du chrome [61].

Tableau I-1 : Détermination de la matière sèche et l'humidité des boues.

Paramètre Boue	Puissance et durée appliquées	Matière sèche ( $\pm 0.1$ g/Kg)	Humidité ( $\pm 0.1$ g/Kg)
Boue n°1	600 W/10min	426.84	573.16
Boue n°2	450 W/5 min	583.75	416.25

Tableau I-2 : Détermination du pH, du potentiel redox et de la conductivité électrique spécifique des boues.

Paramètre Boue	pH à 20°C	Potentiel redox ( $\pm 1$ mV)/ ECS	Conductivité électrique spécifique à 20°C ( $\pm 0.1$ mS/cm)
Boue n°1	9,56 $\pm$ 0.1	89.5	2,32
Boue n°2	9,16 $\pm$ 0.1	111.8	2,64

### I-3. Caractérisation chimique

#### I-3-1. Dosage du chrome hexavalent :

Vu que notre étude porte principalement sur l'élimination- récupération du chrome, nous avons donc dosé le chrome (VI) toxique des les échantillons de boues. La méthode EPA 3060A [62] est celle que nous avons adopté pour la mesure, c'est à dire l'utilisation d'un mélange (NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) pour l'extraction du chrome VI de la boue. Le Cr (VI) a été dosé après filtration avec la méthode à la diphénylcarbazide à l'aide d'un spectrophotomètre U.V.-visible (JASCO V530) à 540 nm.

Nous avons représenté la droite d'étalonnage du Cr (VI) dans l'annexe (figure 1) et les concentrations obtenues sont représentées sur le tableau I-3.

Ces résultats (0.54 mg/Kg et 0.194 mg/Kg des boues respectivement n° 1 et 2) nous conduisent à conclure que la teneur du chrome (VI) dans les boues ne dépasse pas celle mentionnée dans la norme (500 mg/Kg).

#### I-3-2. Dosage du chrome total :

Les étapes qui précèdent le dosage du chrome total dans les échantillons de boues étudiés, sont l'élimination de la matière organique par l'ajout d'une quantité d'acide nitrique, suivi après refroidissement d'une autre attaque acide (mélange acide fluorhydrique + acide perchlorique) pour la mise en solution des métaux qui sont contenus dans ces boues. Le résidu obtenu a été mis en solution par rajout d'une quantité d'acide nitrique dilué [63]. Le chrome ainsi solubilisé a été dosé par titrimétrie avec du thiosulfate de sodium [64].

Les résultats obtenus (tableau I-3) sont exprimés en chrome total par rapport à la boue séchée. Nous constatons que les teneurs de cet élément 75g/Kg et 10 g/Kg dans les deux boues respectivement n°1 et 2 sont supérieures à celle indiquée dans la norme (120 mg/Kg).

Vu la teneur élevée de chrome total présentes dans la boue n°1, celle-ci sera utilisée lors des tests chimiques et électrochimiques.

#### I-3-3. Dosage des cations ( $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{++}$ , $\text{Ca}^{++}$ ):

Le dosage des cations a été effectué après agitation des échantillons dans une solution d'acétate d'ammonium avec un rapport d'extraction de 1/20 (m/v) [65].

Les cations dosés sont le  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{Ca}^{++}$ . La mesure a été réalisée par spectromètre à émission de flamme pour les deux premiers et par spectromètre d'absorption atomique (PHILIPS PU 9200X) pour les deux derniers à l'Office National de la Recherche Géologique et Minière (O.R.G.M.).

La présence de quantités considérables de ces éléments (sauf pour le potassium) dans les boues (tableau I-3) était prévisible du fait de l'utilisation des sels dans les opérations de traitement des peaux.

#### I-3-4. Dosage du carbonate de calcium :

L'analyse des carbonates a été réalisée par une méthode dite de « retour » (utilisée à l'O.R.G.M) qui consiste en leurs transformation en  $\text{CO}_2$  puis la dissolution de celui-ci dans une solution de soude. La solution ainsi obtenue a été titrée avec de l'acide chlorhydrique. Les résultats (tableau I-3) expriment le pourcentage de carbonates de calcium dans la boue séchée.

#### I-3-5. Dosage des chlorures dissout dans l'eau :

Les échantillons de boues imprégnées préalablement dans de l'eau distillée pendant deux heures avec agitation modérée pour la solubilité des chlorures. Les solutions filtrées obtenues contenant les chlorures ont été dosées par titrimétrie, en faisant réagir les ions chlorure avec des ions argent pour former du chlorure d'argent insoluble qui est précipité quantitativement, en utilisant le chromate de potassium comme indicateur [66].

Les résultats (tableau I-3) montrent une faible concentration de chlorure dissout dans l'eau malgré l'utilisation de sels de chlorure dans la filiale, cela peut-être expliqué par le fait que les chlorures dissous dans l'eau sont dans les effluents et que la plupart des chlorures dans les boues sont insolubles dans l'eau.

#### I-3-6. Dosage des sulfates :

Le dosage des sulfates a été effectué par gravimétrie. En effet, après solubilisation des sulfates à l'acide chlorhydrique dilué, ces derniers ont été précipités avec du chlorure de baryum. Après une opération de séchage du précipité obtenu, le produit a été pesé pour le calcul des concentrations des sulfates présents dans les boues [67] (voir tableau I-3).

Les valeurs des concentrations des sulfates solubles dans l'acide présents dans les boues sont plus importantes que ceux de la boue n°1 du fait que les sels de sulfates sont utilisés en grandes quantités dans l'atelier de rivière.

Tableau I-3 : Résultats de la caractérisation chimique des boues.

Boue Elément	Boue n°1	Boue n°2	Norme
Cr (VI) (± 0.04 mg/Kg)	0.54	0.194	500 mg/Kg [18]
Cr total (± 2.8 g/Kg)	75	10	120mg/kg Matière Séche [75]
Na <sup>+</sup> (± 5.75 .10 <sup>-10</sup> g/Kg)	1.46	1.56	
K <sup>+</sup> (± 1.37 .10 <sup>-9</sup> g/Kg)	0.16	0.18	
Mg <sup>++</sup> (± 6. 10 <sup>-5</sup> g/Kg)	0.62	0.62	
Ca <sup>++</sup> (± 1.6 . 10 <sup>-3</sup> g/Kg)	10.8	11.6	
CaCO <sub>3</sub> (± 0.22%)	37.5	62.5	
Cl <sup>-</sup> (mg/Kg)	3540 ±1.01	4250	
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup> (± 0.2 mg/Kg)	205	5268	

## I-4. CONCLUSION

L'étude de la caractérisation des boues que nous avons établie, a montré que les quantités de chrome total présentes dans ces échantillons, sont importantes. Cette boue est classée en Algérie parmi les déchets spéciaux dangereux et toxique [68]. En effet, selon une étude réalisée par Ma et *al.* [69], le chrome III se propage d'une manière lente (au bout de quelques années après son rejet) dans les couches inférieures du sol et la présence du manganèse provoque son oxydation en Cr (VI) [70 ; 71 ; 72]. Même si cette transformation du Cr (III) en Cr(VI) reste non confirmée dans les boues de tannerie, plusieurs auteurs l'on évoquée dans leur étude [73]. A ce propos, Ma et *al.* [69] ont montré que le Cr (III) inorganique est biodisponible dans les sols alcalins et se trouve dans les grains de blé et de riz alors que le Cr (III) sous forme de précipité ou lié à des composés organiques, se trouve dans les racines de ces plantes. Jordao et *al.* [74] ont trouvé une concentration en chrome de 0.2 à 3.5  $\mu\text{g/g}$  dans les tissus des poissons alors que la valeur tolérée au Brésil est de 0.1  $\mu\text{g/g}$ . Ce qui traduit la transmission de cet élément toxique à l'homme à travers la chaîne alimentaire.

Ainsi l'urgence d'un traitement des bains de chrome, vu la pollution qu'ils engendrent, se fait de plus en plus ressentir. D'autre part, les restrictions sévères et surtout justifiées appliquées à l'échelle mondiale aux rejets des métaux lourds dans les eaux résiduaires, nous incitent à porter une attention particulière aux méthodes, procédés de récupération et recyclage diminuant les rejets du chrome dans la tannerie.

## INTRODUCTION

Divers travaux ont démontré que le chrome présent dans les boues de tannerie (sous forme d'hydroxyde insoluble) peut être récupéré [1; 76].

Dans la série des acides minéraux, Shen et *al.* [39] ont étudié l'effet de différents facteurs sur l'extraction du chrome (III), à partir de la boue issue du traitement d'eaux usées d'une tannerie du Québec, en utilisant trois acides forts (HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ils ont montré que l'acide sulfurique est le plus approprié pour l'extraction du chrome trivalent, car en plus de son bas prix et son caractère non corrosif, le calcium peut être récupéré sous forme d'un précipité CaSO<sub>4</sub>.

La durée de la lixiviation oscille entre 2 et 3 heures et le pH du milieu pour un bon rendement d'extraction du Cr (III) varie entre 1 et 3. Ce résultat est confirmé par une autre étude réalisée par Challal [1] en solubilisant le chrome contenu dans la boue de tannerie-mégisserie de Rouïba. La concentration de cet acide utilisé est de 10 N pour un rapport masse/volume égal à 1/10.

Nous avons adopté l'acide sulfurique comme agent lixiviant de la boue de tannerie-mégisserie de Rouïba pour les avantages cités précédemment et également pour son efficacité de solubilisation du chrome fixé sur les dérayures et sur le cuir [77].

## II-1. PROCEDE EXPERIMENTAL

### II-1-1. EXTARACTION SEQUENTIELLE:

Nous avons fractionné la boue en cinq parties selon la méthode de Tessier et *al.*[78] pour déterminer la fraction dans laquelle le chrome se trouve. Les conditions d'extraction, les réactifs utilisés et les fractions correspondantes sont indiqués sur le tableau II-1. Dans chaque fraction, nous avons dosé le chrome total présent par spectrométrie d'absorption atomique (la droite d'étalonnage est représenté dans l'annexe, figure 2) et les résultats sont regroupés dans le tableau II-2.

L'ordre de distribution du chrome est le suivant : Fe-Mn oxydes et hydroxydes > matière organique > résidus > carbonate > échangeable. La répartition du chrome dans les diverses fractions peut varier d'une boue à une autre et cette différence réside dans la nature du traitement des effluents (pré- traitement, traitement physico-chimique). En effet, les travaux publiés sur cette répartition le confirment. L'extraction séquentielle effectuée par Gupta et *al.* [79] sur une boue de tannerie implantée en Inde où la repartions du chrome dans les fractions est de l'ordre suivant : fraction  $F_3 > F_5 > F_4$  avec, respectivement, les teneurs en chrome de 62 %, 27 % et 10 % ; alors que dans une boue de tannerie chinoise [80] issue du traitement d'eau usée municipale le chrome se trouve dans l'ordre suivant :  $F_5 > F_4 > F_3 > F_2 > F_1$ .

Une étude réalisée en Taiwan par Yuan et *al.* [55] ont démontré que le chrome se trouve, essentiellement, dans la fraction résiduaire d'une boue industrielle.

Dans le sol, le chrome se trouve en général [81] dans l'ordre décroissant suivant : Résidus, Fe-Mn /oxydes et hydroxydes, organique, carbonate et échangeable.

Nous concluons que la boue issue que du bain de tannage de la tannerie-mégisserie de Rouiba, contient du chrome, essentiellement, adsorbé (60 %).

Pour cela, on propose de traiter la boue par l'acide sulfurique pour solubiliser le chrome.

#### II-1-2. Mise en œuvre expérimental de la lixiviation:

Des échantillons représentatifs de la boue 1 brutes séchés ont été attaqués par de l'acide sulfurique à différentes concentrations et à pH fixé à 2, une valeur que nous avons répertoriée dans différentes études antérieures [1; 29 ;70]. Le mélange réactionnel boue-acide dilué est soumis à la lixiviation avec agitation à l'aide d'un agitateur électrique pendant une durée déterminée. Après décantation, la solution est filtrée puis analysée par titrage [64]. Les paramètres qui ont été fixés préalablement et étudiés sont donnés dans le tableau II-3.

Les facteurs que nous avons fait varier sont le rapport solide/liquide, la concentration de l'acide et le temps pour l'étude des rendements d'extraction du chrome.

Tableau II-1 : Procédures d'extraction séquentielle et les fractions correspondantes.

Etape	Fraction	Procédure d'extraction
F1	Echangeable	1 mol.l <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub> , agitation pendant 1 heure à température ambiante.
F2	Carbonate	1 mol.l <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COONa, pH5, agitation pendant 5 heures à température ambiante.
F3	Fe-Mn/oxydes et hydroxydes	0,04 M NH <sub>2</sub> OH –HCl dans 25 %CH <sub>3</sub> COOH, pH 2.3 ; agiter occasionnellement, 6 heures à 90°C
F4	Matière organique	30 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , ajuster à pH2 avec HNO <sub>3</sub> , 1 heure à 90 °C
F5	Résidus	HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> + HF

Tableau II-2 : Pourcentage du chrome récupéré dans chaque fraction.

Fraction	Chrome (%)
échangeable	4. 10 <sup>-2</sup>
Carbonate	0.16
Fe-Mn /oxydes et hydroxydes	60
Matière organique	21
Résidus	18.8

Pourcentage du chrome extrait de la fraction par rapport au chrome total dans la boue sèche.

Tableau II-3: Paramètres expérimentaux utilisés pour la lixiviation.

Paramètre	Valeur
Granulométrie (mm)	Boue brute
Température de lixiviation (°C)	ambiante
Vitesse d'agitation (trs/min)	35
Rapport solide/liquide (g/ml)	1/5- 1/10- 1/15- 1/20
Concentration de l'acide (N)	2- 5- 10
Durée de lixiviation (h)	2- 4- 6- 8

#### II-1-2-1. Résultats et discussions:

##### II-1-2-1-1. Influence du rapport solide/liquide (s/l):

Le traitement de la boue par l'acide sulfurique, a révélé que la solubilisation du chrome est instantanée. En effet, les rendements d'extraction débutent par une valeur de 25% et augmentent très rapidement dès la première heure d'agitation pour des concentrations d'acide oscillant entre 2 et 5N.

Il apparaît dans tous les cas, qu'au bout de 8 heures de traitement, l'extraction du chrome atteint un maximum de plus de 100% avec une légère différence par rapport aux quantités d'acides ajoutées (figures II-1 et II-2). Le fait que le pourcentage d'extraction dépasse les 100% est dû au fait que les échantillons de boue que nous avons traité contiennent des dérayures et des morceaux de cuir dont la composition chimique souligne la présence du chrome.

Pour une concentration plus élevée en acide sulfurique (10 N), et pour des rapport solide/ liquide de 1/10 et 1/15 le comportement du chrome suit le même processus que précédemment, en atteignant un maximum mais les rendements diminuent après au cours du temps (figure II-3). Ceci est probablement dû à la

précipitation du chrome sous forme d'hydroxyde ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ) et sous forme de phosphate de chrome ( $\text{CrPO}_4$ ). Même si la formation d'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  a lieu dans un milieu dont le pH est compris entre 6.3 et 11.5 [61], néanmoins, selon Shen et *al.* [70] le calcul thermodynamique le prévoit à un pH acide, cas de ces solutions de lixiviation dont le pH est entre 1.5 et 2.

A la suite des résultats expérimentaux obtenus, nous avons choisi pour la suite le rapport solide/liquide égal à 1/10.

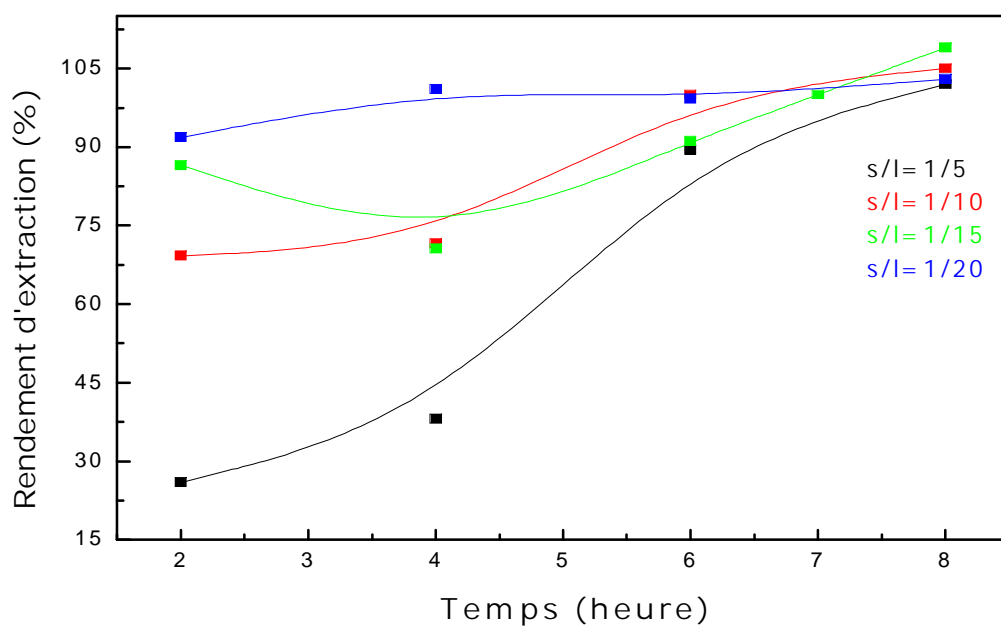


Figure II-1 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2\text{N}$  pour les différents rapports solide/liquide.

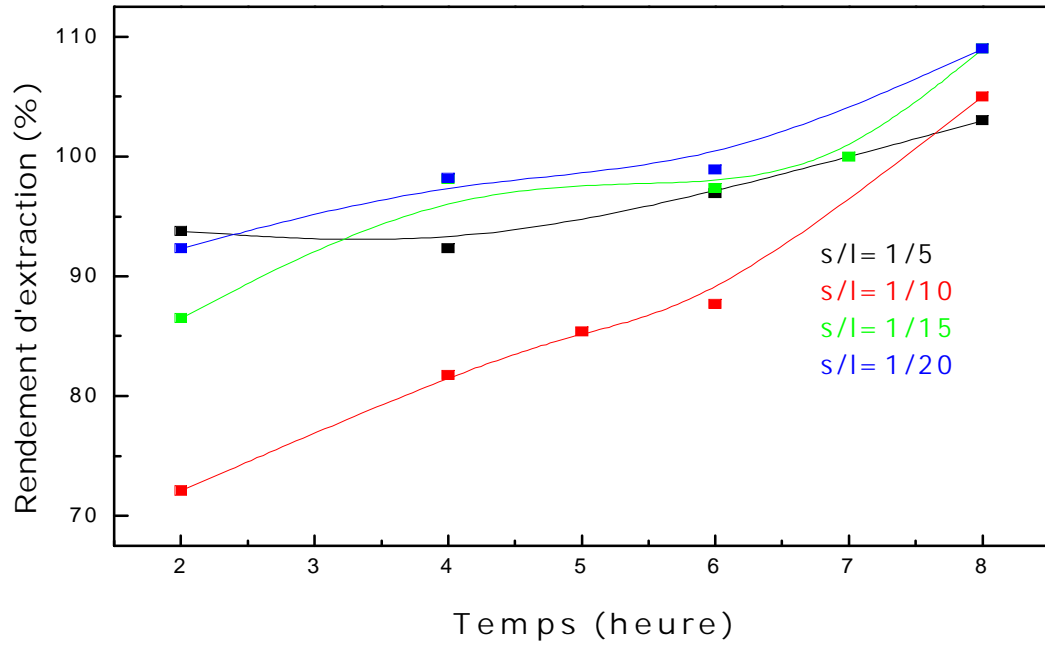


Figure II-2 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec  $[H_2SO_4]=5N$  pour les différents rapports solide/liquide.

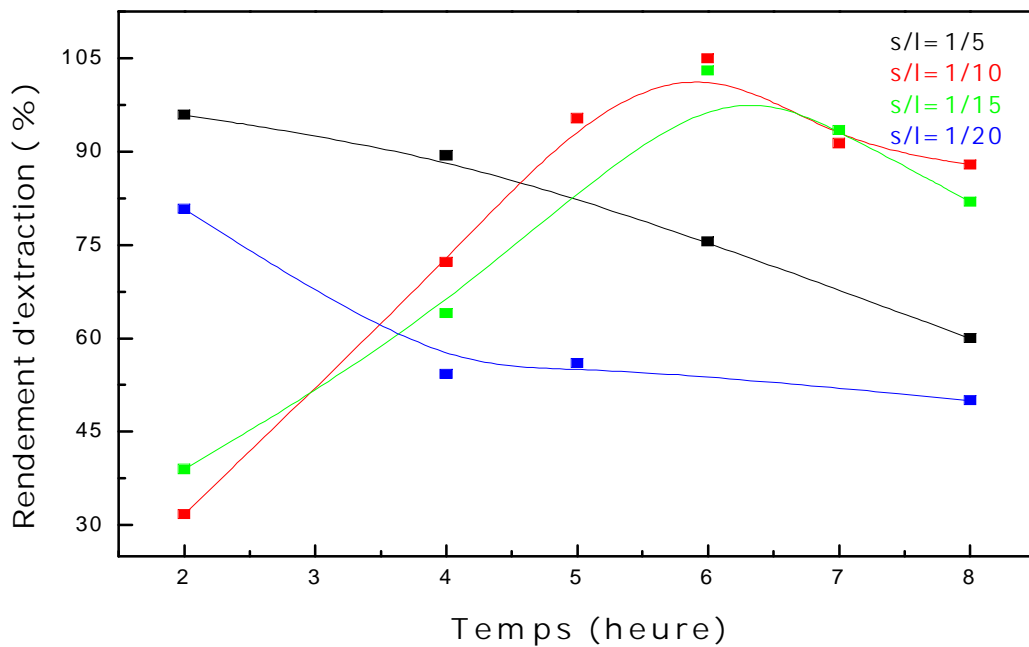


Figure II-3 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec  $[H_2SO_4]=10N$  pour les différents rapports solide/liquide.

### II-1-2-1-2. Influence de l'acidité:

Afin de mieux illustrer le comportement du chrome en fonction de la concentration de l'acide, nous avons représentés la cinétique d'extraction en fixant le rapport solide/liquide à chaque fois et en faisant varier la concentration (figures II-4, II-5, II-6 et II-7).

Toutes ces figures nous montrent que la solubilisation du chrome est limitée dans le temps pour une concentration de 10N en acide.

Au cours de nos expériences nous avons remarqué précisément pour cette valeur, la présence d'un précipité blanc dont la première interprétation était de celle du sulfate de calcium étant donné que la boue contient du calcium [29 ;70 ]. Nous attribuons ce résultat au fait que les ions sulfates sont consommés par le calcium en favorisant ainsi les conditions de formation d'hydroxyde de chrome.

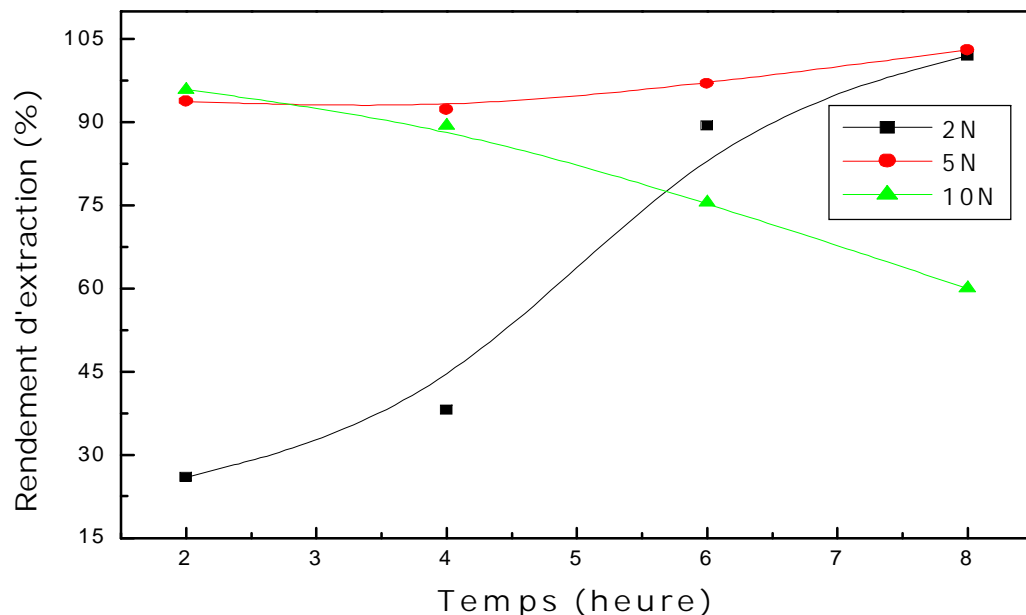


Figure II-4 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec le rapport s/l=1/5 pour des concentrations différentes d'acide.

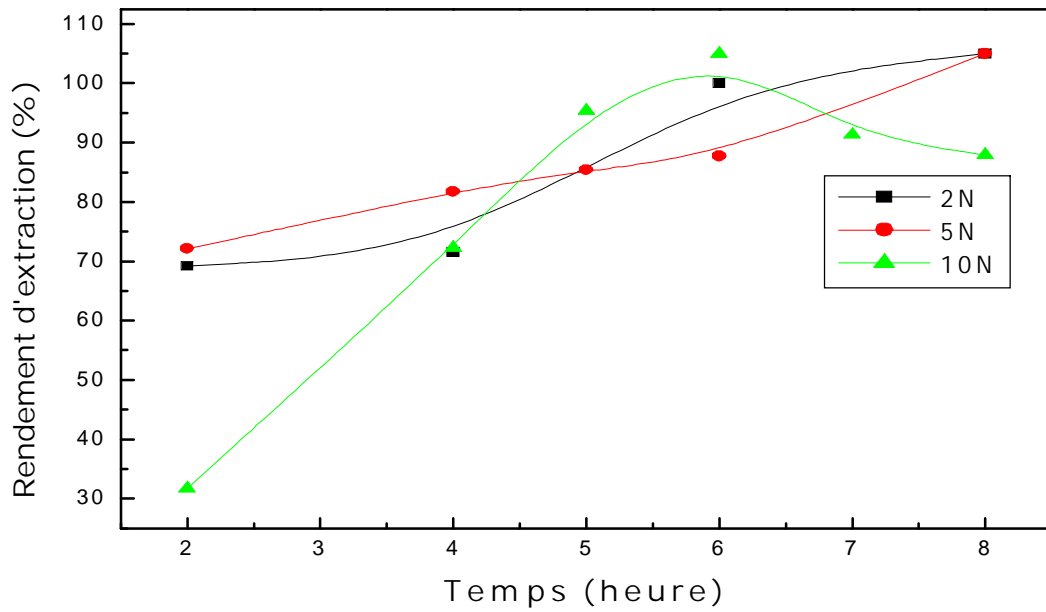


Figure II-5 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec le rapport s/l=1/10 pour des concentrations différentes d'acide.

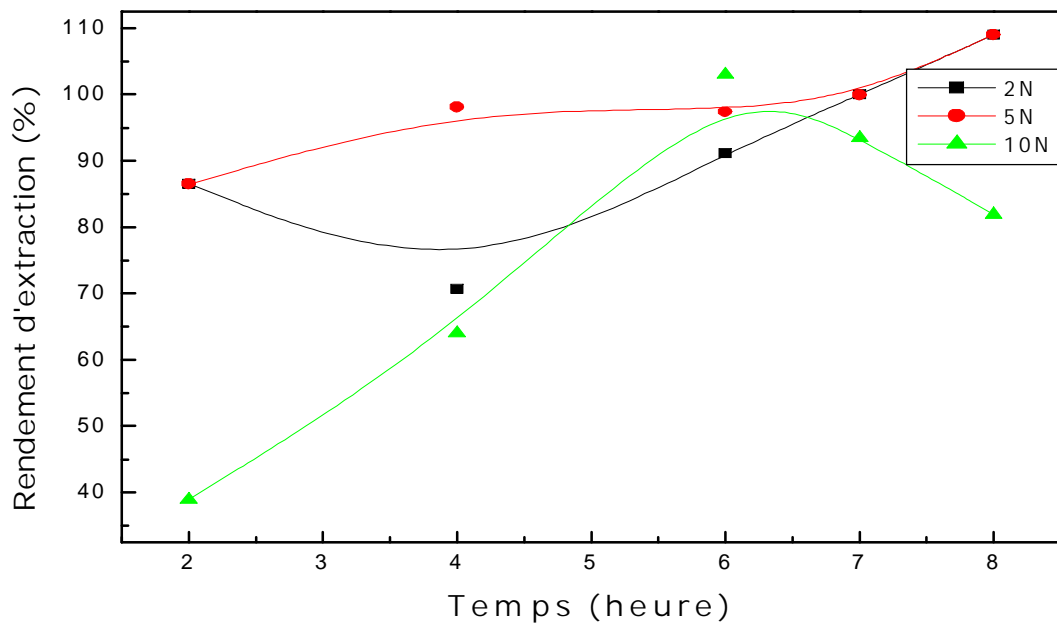


Figure II-6 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec le rapport s/l=1/15 pour des concentrations différentes d'acide.

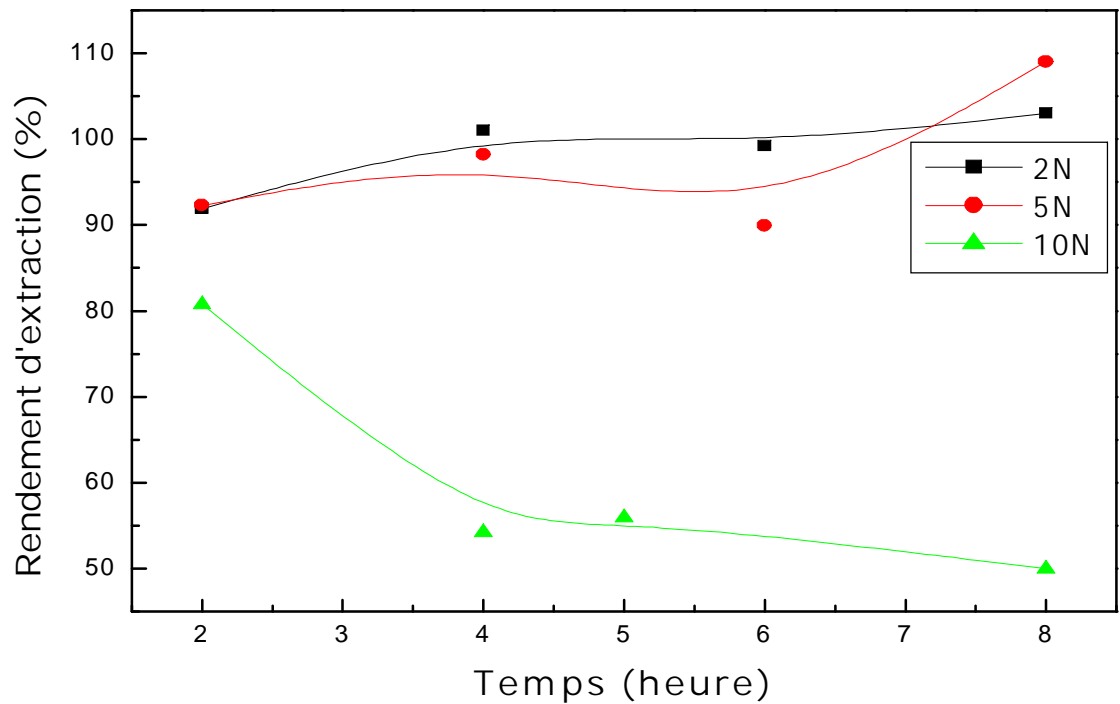


Figure II-7 : Evolution du rendement d'extraction du chrome avec le rapport  $s/l=1/20$  pour des concentrations différentes d'acide.

## II-2. CONCLUSION

L'étude qui a portée sur l'influence de la concentration de l'acide et le rapport solide/liquide sur les rendements d'extraction du chrome en fonction du temps nous a conduit à déduire les paramètres optimum de la lixiviation suivants :

- Rapport solide/liquide=1/5,
- Concentration de l'acide=5N et
- Temps d'agitation 2 heures.

## INTRODUCTION

La récupération des métaux à partir de la boue par la lixiviation fait intervenir un grand nombre d'étapes, qui sont des opérations unitaires très coûteuses.

La dernière décennie, une équipe du laboratoire d'Hydrométallurgie et de Chimie Inorganique et Moléculaire (U.S.T.H.B.), a testé la technique électromembranaire pour plusieurs matrices solides tel que la décontamination des sols [5; 82], la récupération du cuivre à partir de minerais polymétalliques [46] et des boues industrielles [83]. Cette technique qui repose sur le transport sélectif des espèces métalliques sous l'effet d'un champ électrique, offre plusieurs avantages telles que : son déroulement in situ en réduisant des quantités considérables d'eau et de produits chimique, évitant également l'encombrement en matière d'installations de traitement d'épuration.

Nous avons donc été amené à tester ce processus pour l'élimination du chrome à partir de la boue générée par la filiale de tannerie- mégisserie de Rouïba.

### III-1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences électrochimique ont été réalisées dans une cellule cylindrique en plexiglas de 35 cm de long et de 10 cm de diamètre extérieur composée de quatre compartiments de même volume et d'un compartiment central de plus grand volume où sera déposée la boue à traité comme le montre la figure III-1. Chaque compartiment est séparé par une membrane échangeuse d'ion de surface active égale à  $19.6 \text{ cm}^2$ . Aux extrémités de la cellule, deux électrodes en titane platiné sont reliées à un générateur de courant électrique (Consort E 802) qui délivre un courant continu. La circulation des solutions ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N) dans les quatre compartiments s'effectue à partir d'éprouvettes graduées à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex) qui fonctionne à une vitesse de 60 trs/minute (vitesse fixe de la pompe) pour que la circulation des fluides soit homogène et assurer le rinçage des électrodes afin d'empêcher les réactions parasites éventuelles qui peuvent avoir lieu.

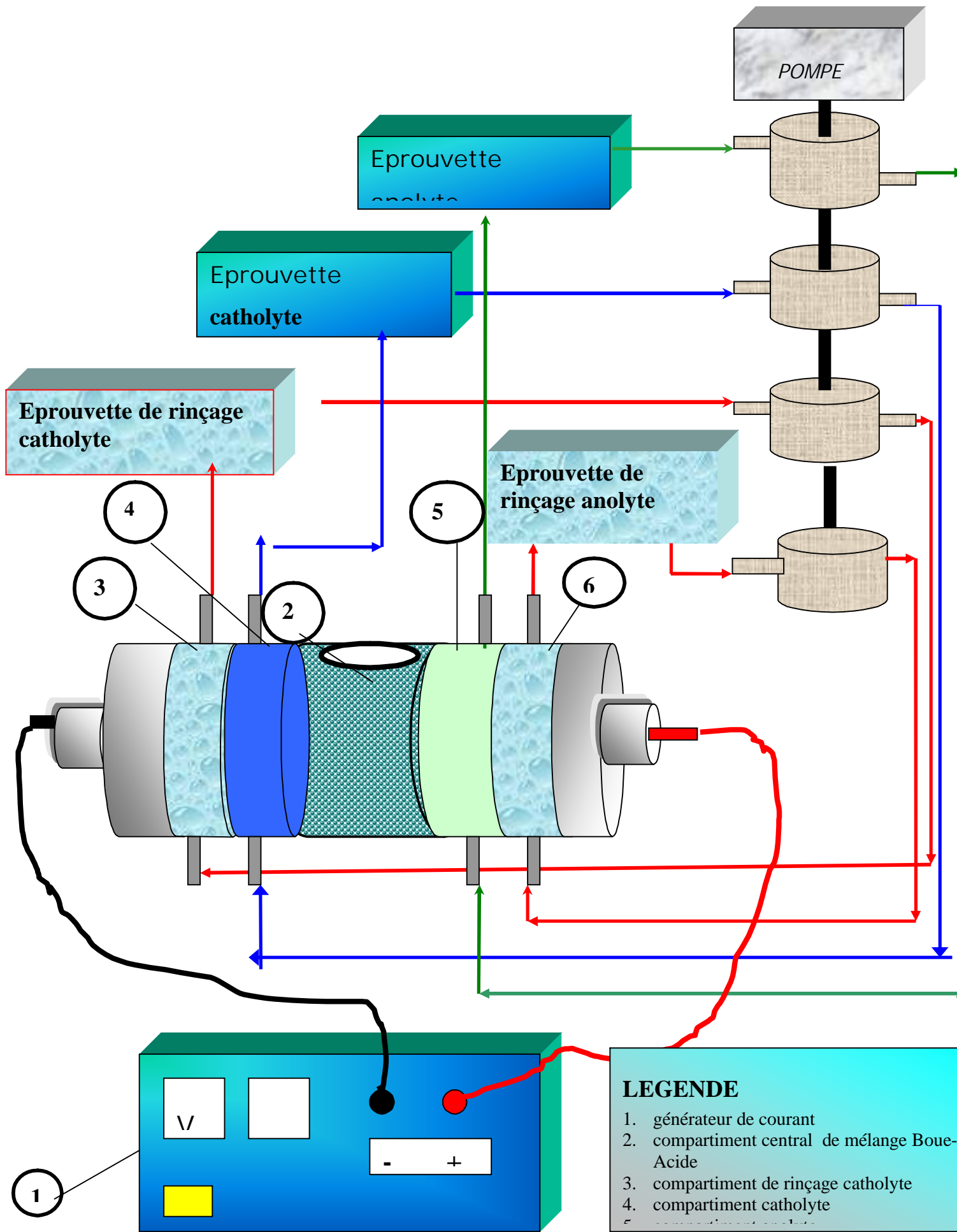


Figure III -1: Schéma du dispositif d'électrolxiviation

Dans le but d'accélérer la mise en solution du chrome ainsi que l'homogénéisation du mélange réactionnel dans le compartiment central, empêcher également la formation des hydroxydes métalliques à l'interface de la membrane, nous avons introduit un système d'agitation électrique dans le compartiment central comme l'indique la figure III-2 ci-dessous. Celle-ci est assurée par un agitateur électrique tournant à une vitesse de 35 trs/minute.

Une quantité de  $72 \pm 0.1$  g de boue n°1 sèche est introduite dans le compartiment centrale de la cellule d'électrodialyse avec  $H_2SO_4$  (5N) et un rapport solide /liquide = 1/5. Le pH de la solution dans le compartiment central est compris entre 1.5 et 2 [84]. Les conditions opératoires des essais électrochimiques sont regroupées dans le tableau III-1.

Sous l'effet du champ électrique, les espèces chargés positivement migrent à travers une membrane échangeuse de cations vers le compartiment cathodique et ceux chargés négativement migrent vers le compartiment anodique en traversant la membrane échangeuse d'anions qui leurs sont perméables (FigureIII-3) . Les caractéristiques des deux membranes échangeuses d'ions utilisées (CMS et CMA) sont données dans le tableau III-2. III-2. DIFFERENTS PARAMETRES SUIVIS AU COURS DES ESSAIS ELECTROCHIMIQUES

III-2-1. Dosage du chrome total:

Un prélèvement de chaque compartiment a été effectué chaque 24 heures. Les solutions recueillies sont analysées par un Spectromètre d'absorption atomique (PHILIPS) à l'O.R.G.M. pour le dosage du chrome total. Le calcul du rendement de récupération du chrome dans les compartiments est calculé à partir de l'équation suivante :

Rendement (%)= (masse extraite/masse initial contenu dans la boue) x100



Figure III-2: Photo de la cellule du procédé électrochimique en fonctionnement.

Tableau III-1: Paramètres expérimentaux utilisés lors des tests électrochimiques :

Paramètre	Valeur
Granulométrie (mm)	Boue brute
Température de travail (°C)	Ambiante
Vitesse d'agitation (trs/min)	35
Rapport solide/liquide (g/ml)	1/5
Concentration de l'acide (N)	5
Durée du traitement électrochimique (h)	216
Intensité du courant électrique $i$ (mA)	50-100-150
Vitesse de la pompe (trs/min)	60

Tableau III-2 : Caractéristiques des membranes utilisées.

Membrane	Capacité d'échange (Meq.g <sup>-1</sup> )	Humidité (%)	Epaisseur (µm)	Fabricant
CMS (MEC)	2.30	139	22	Neobepta (Japon)
CMA (MEA)	2.40	28	133	Asahi Glass (Japon)

MEC : Membrane Echangeuse de Cation

MEA : Membrane Echangeuse d'Anion

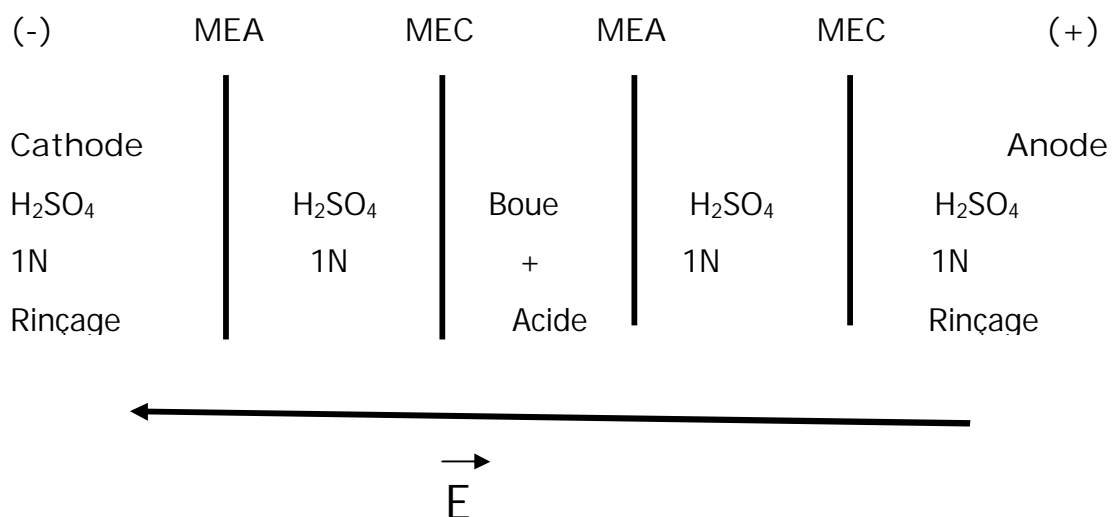


Figure III-3 : Disposition des membranes lors du procédé électrochimique.

### III-2-2. Mesure du pH :

Au cours des essais réalisés, le pH des différents compartiments et le pH dans le compartiment central près des membranes ont été suivis.

### III-2-3. Contrôle de l'électroosmose :

Il s'agit de déterminer le flux d'eau dans les compartiments. La mesure des volumes des solutions en fonction du temps et de l'intensité de courant nous permet d'estimer l'électroosmose.

### III-2-4. Dosage du chrome hexavalent :

Quelques échantillons prélevés, nous ont également servis pour analyser le chrome hexavalent en utilisant le diphénylcarbazide. Ce dosage a été conduit par spectrophotométrie U.V.-visible (JASCO V530) à 540 nm.

Rendement (%) = (masse extraite/masse initial contenu dans la boue) x100

## III-3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure III-4 présente l'évolution des rendements de récupération du chrome total (calculés à partir des concentrations mesurées dans les compartiments) en fonction du temps et de l'intensité du courant. La figure montre que pour des intensités de 50 mA et 100 mA, les rendements de récupération du chrome atteignent un maximum au bout respectivement de 50 et 120 heures de traitement. Néanmoins, le taux de récupération n'excède pas les 20% après 9 jours de fonctionnement en continu.

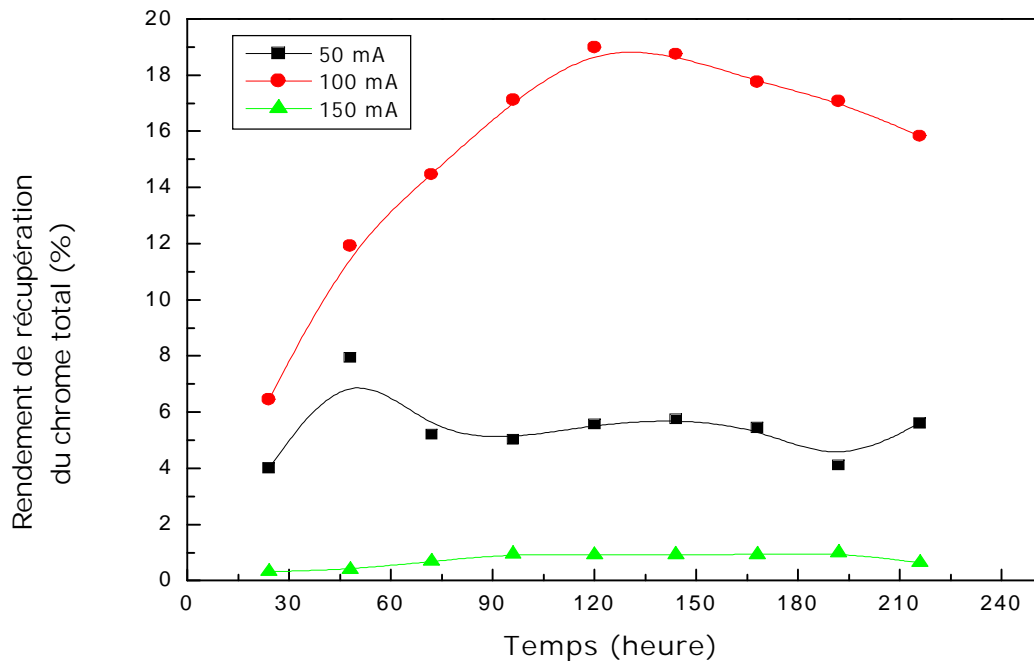
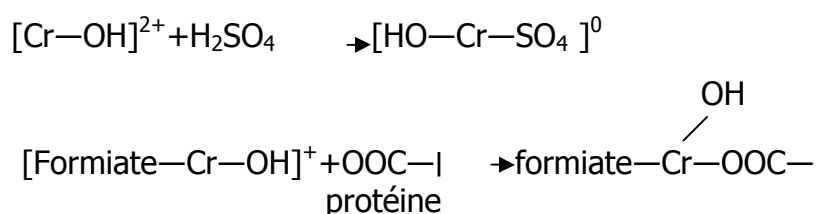


Figure III-4: Evolution du rendement de récupération du chrome total en fonction de l'intensité du courant électrique.

En effet, le flux de transport des complexes de chrome à travers les membranes dépend de la nature des espèces dans le mélange réactionnel, car ceux à haut poids moléculaires peuvent freiner leur transport. Lors de son étude sur l'influence de la nature de l'anion, Rodrigues et *al.* [85] ont mentionné le faible transport du sulfate de chrome par rapport à celui du chlorure de chrome et ils ont expliqué ce phénomène par la faible tendance des ligands sulfates à être remplacés par les molécules d'eau dans le complexe traversant la membrane échangeuse de cations. En outre, l'effet compétitif du transport des ions  $H^+$ , à travers la membrane échangeuse de cation, diminue le transport du chrome [84 ; 85]. L'utilisation d'une concentration élevée du lixiviant ( $H_2SO_4$  5N), l'électrolyse des molécules d'eau et l'effet d'oxolation dans les complexes de chrome sont les principales origines de la formation des ions  $H^+$ .

La présence des huiles et graisses dans la boue, peut également influencer négativement sur l'électromigration des espèces métalliques selon Probst et Hicks, 1993 [86].

Nous observons également une diminution des rendements pour une intensité de 100 mA, qui peut être attribuée à l'élévation du voltage dans le compartiment central près de la cathode diminuant l'efficacité de la force conductrice de l'électroosmose et de l'électromigration [87] ou bien par la formation de complexes neutres selon les réactions suivantes [11]:



En apportant l'agitation dans le compartiment central, nous avons pu accélérer la mise en solution du chrome, nous avons également évité la formation des hydroxydes métalliques, qui pouvaient augmenter la résistance dans le milieu et ainsi provoquer le colmatage des membranes [46]. En effet, lors des expériences électrochimiques, le potentiel n'a pas varié (5V) durant toute la durée du traitement.

L'élimination du chrome n'est pas favorisée pour une intensité de courant plus importante.

### III-3-1. Evolution du pH:

Au cours des essais électrochimiques, nous avons suivi l'évolution du pH dans tous les compartiments de la cellule. Ce dernier est resté constant comme le montrent les figures III-5, III-6 et III-7. Le pH dans le compartiment central près des membranes est resté acide. Ce résultat nous confirme le passage des ions hydroxydes dans le compartiment de récupération cathodique qui forment des hydroxydes de chrome dans celui-ci.

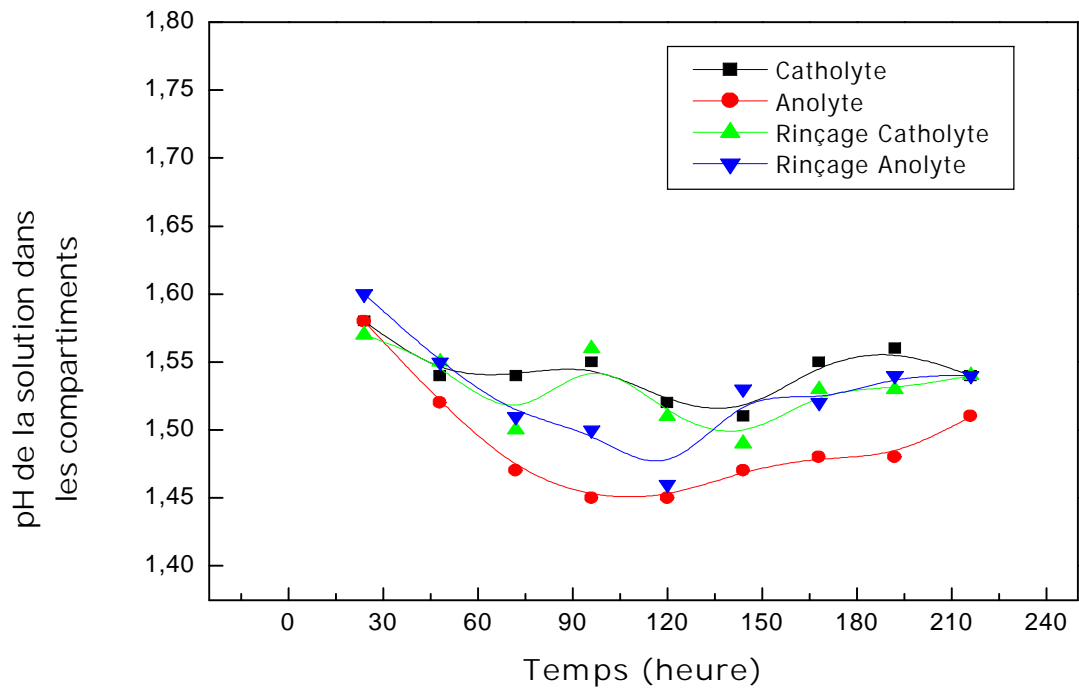


Figure III-5 : Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments avec  $i=50$  mA.

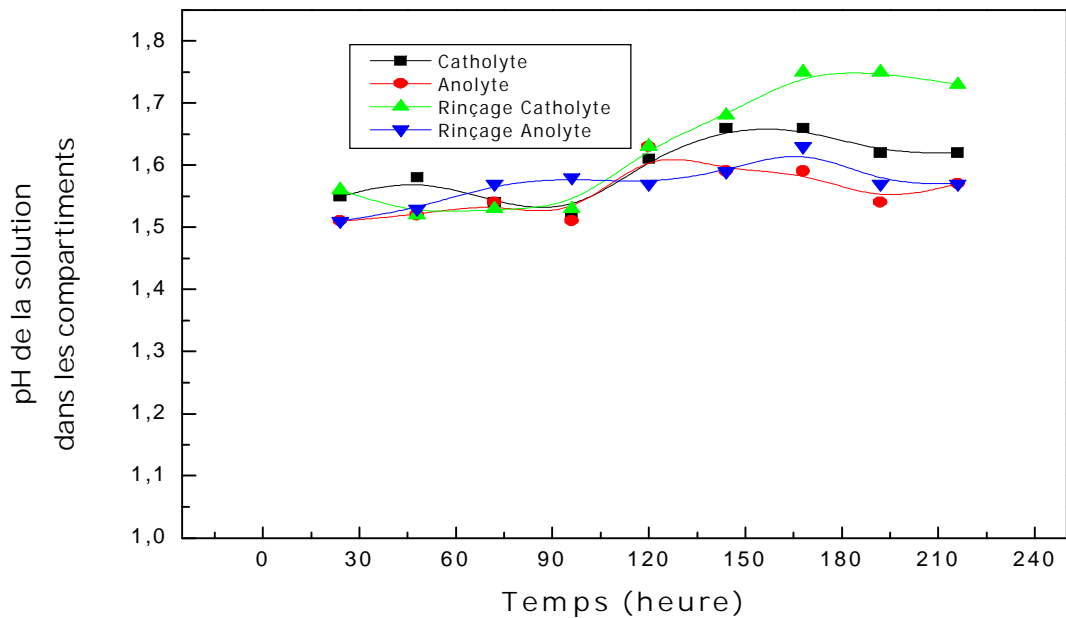


Figure III-6 : Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments avec  $i=100$  mA.

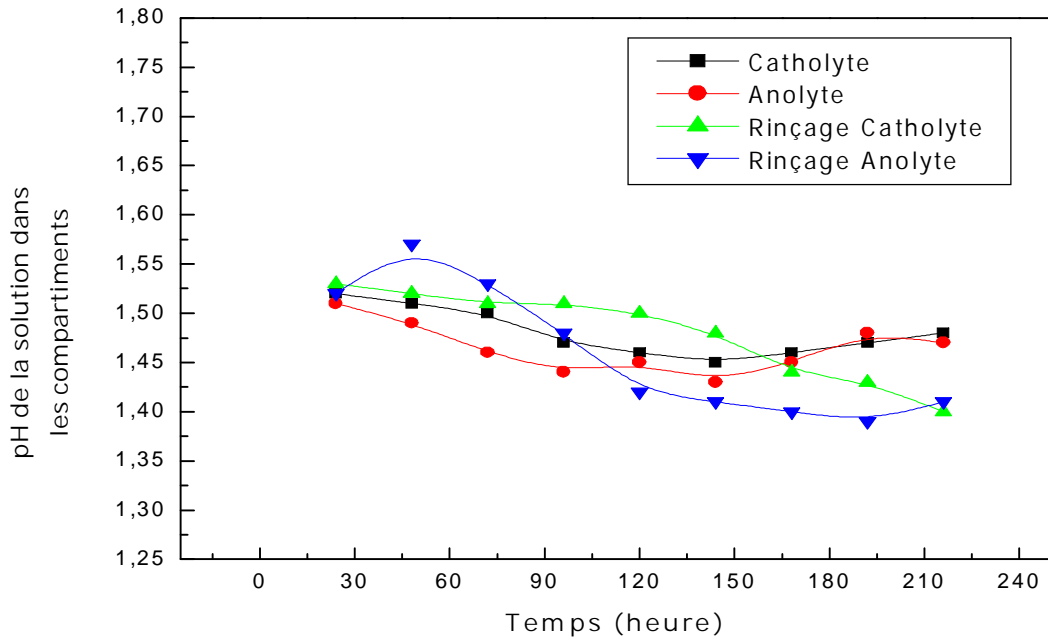


Figure III- 7: Evolution du pH au cours du temps dans les compartiments avec  $i=150 \text{ mA}$ .

### III-3-2. Effet d'électroosmose :

L'électroosmose représente le déplacement de l'eau sous l'action du gradient de potentiel. Les figures III-8, III-9, III-10 montrent la variation du volume d'eau extrait par électroosmose dans les compartiments en fonction du temps et pour différentes intensité de courant. Les volumes d'eau extraits par électroosmose sont proportionnels à l'intensité de courant. En effet, Hamed et *al.* [3] ont constaté que le flux électroosmotique augmente avec l'accroissement de la densité de courant en traitant la kaolinite par méthode électrocinétique. On a noté que le compartiment anolyte contient plus de volume que les autres compartiments, suggérant que le flux électroosmotique se fait de la cathode vers l'anode en augmentant la difficulté de migration du chrome vers la cathode.

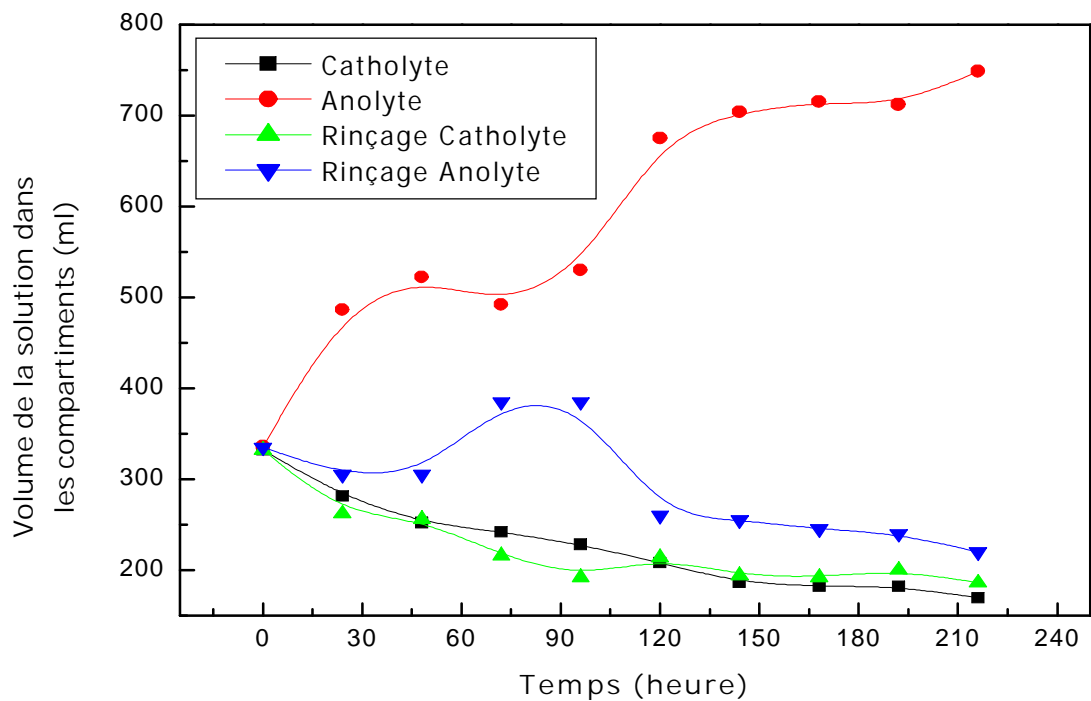


Figure III-8 : Evolution du volume de la solution dans les compartiments au cours du temps avec  $i = 50 \text{ mA}$ .

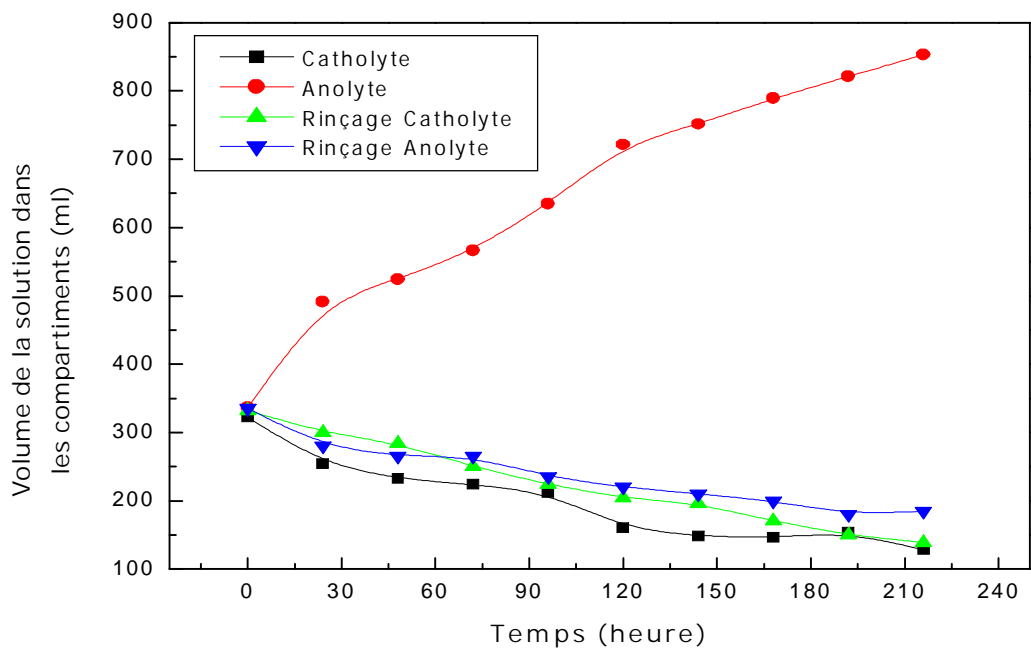


Figure III-9 : Evolution du volume de la solution dans les compartiments au cours du temps avec  $i = 100 \text{ mA}$ .

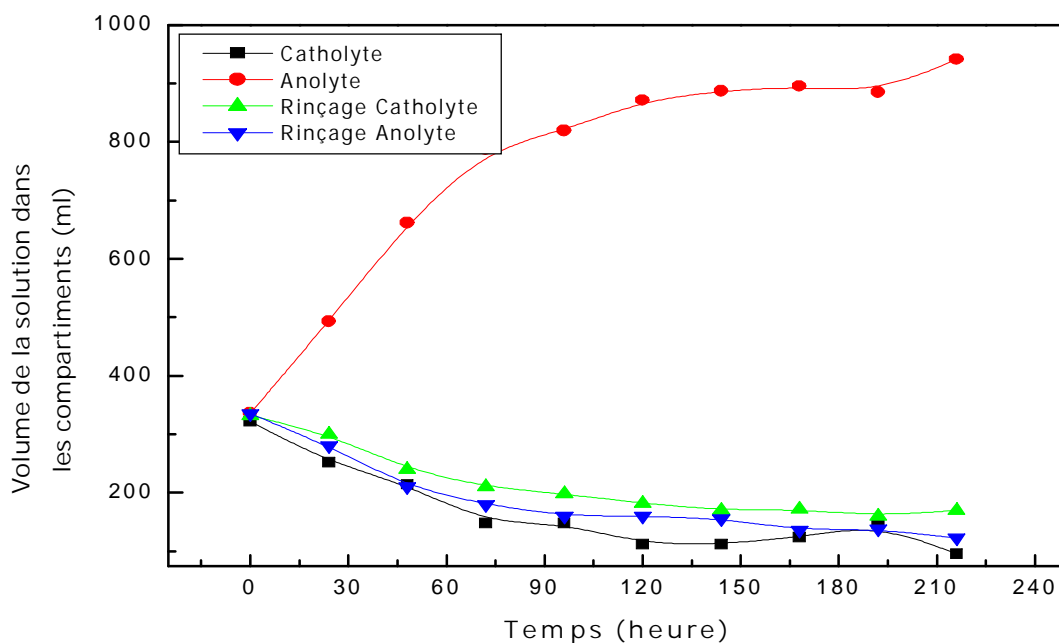


Figure III-10: Evolution du volume de la solution dans les compartiments au cours du temps avec  $i = 150 \text{ mA}$ .

### III-3-3. Distribution du chrome dans les compartiments :

Le rendement de récupération du chrome total est plus élevé dans le compartiment de rinçage anolyte pour des intensités de courant de 50 mA (figure III-11) et 100 mA (figure III-12), alors que pour une intensité de 150mA (figure III-13) le plus grand rendement est observé dans le compartiment anolyte.

Donc, soit le chrome a formé des complexes chargés négativement, soit il s'est oxydé en chrome hexavalent (rappelons que la boue native contient du Cr (VI)). L'analyse des solutions, après application d'une intensité de courant égale à 100 mA par spectrophotométrie U.V.-visible (JASCO V530) à 540 nm, a révélé la présence de chrome (VI) en quantité plus importante que celle contenue dans la boue avant le traitement.

Les complexes de chrome migrent vers l'anode en traversant la membrane échangeuse d'anions. Le passage dans le compartiment de rinçage anolyte peut

s'expliquer par une réduction partielle des chromates ainsi que par la fuite en anions de la membrane échangeuse de cations sensée empêcher les anions de migrer vers l'anode. En effet, la permselectivité d'une membrane n'est jamais idéale et une fuite en contre-ion est toujours observée. Le même phénomène apparaît au niveau de la cathode où une partie du chrome s'oxyde et l'autre peut passer à travers la membrane échangeuse d'anions qui présente aussi une fuite en cations ; en effet pour les trois intensités de courant, l'analyse des solutions du compartiment de rinçage cathodique révélait la présence du chrome total en plus grande quantité que celle présente dans le compartiment cathodique.

La présence des protéines, des peptides, des acides aminés, des carbonates, des hydroxydes, des chlorures, des sulfates, des nitrates et autres composés rentre dans la formation des complexes et leur stabilité dépend la nature des liaisons établies.

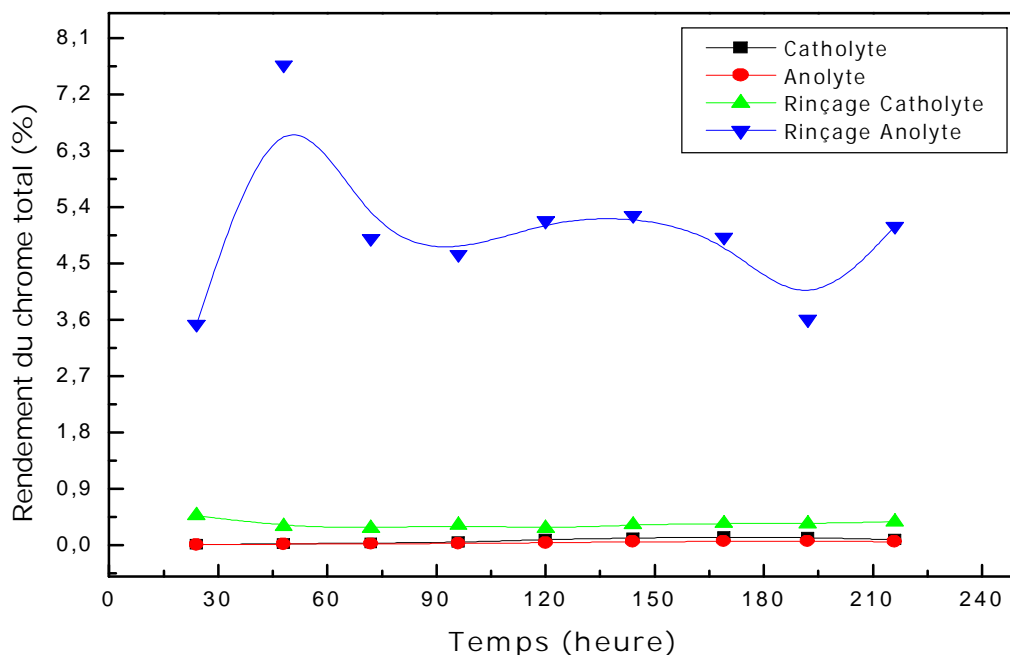


Figure III-11: Evolution du rendement de récupération du chrome total avec  $i = 50 \text{ mA}$ .

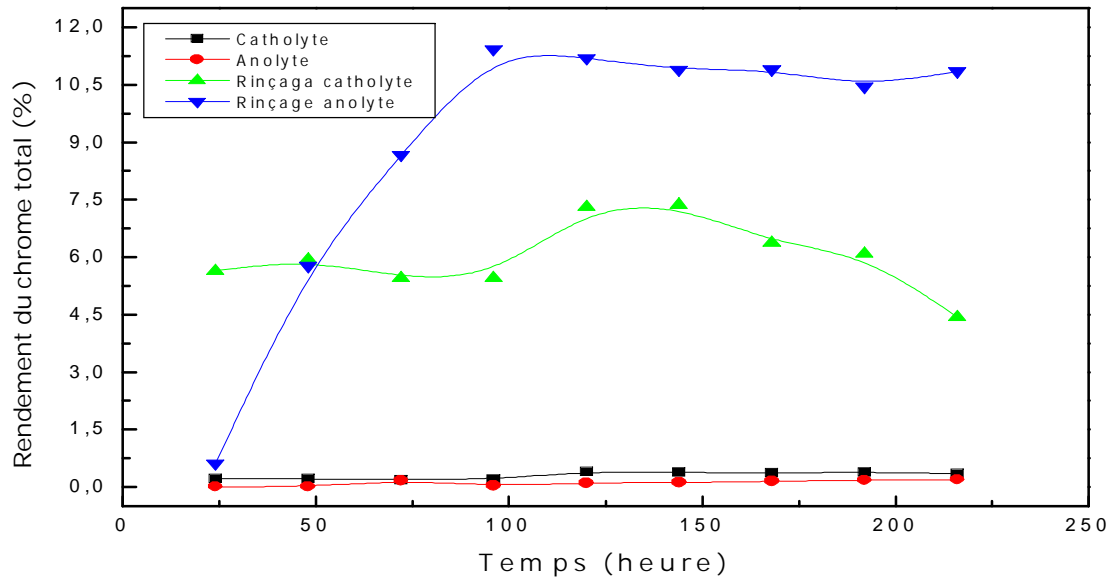


Figure III-12: Evolution du rendement de récupération du chrome total avec  $i = 100$  mA.

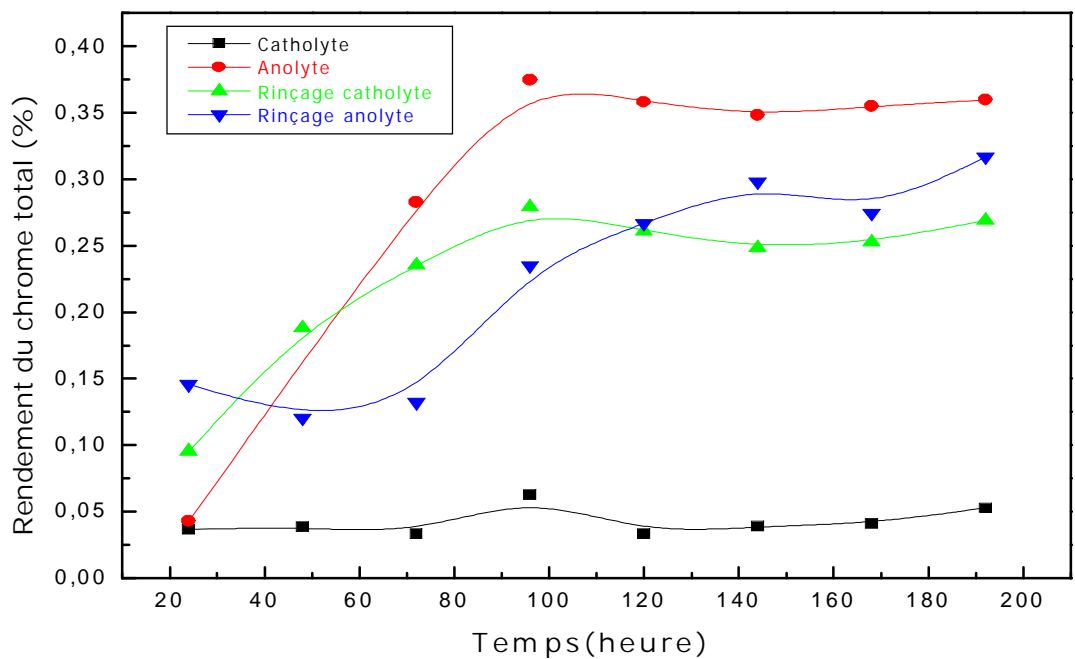


Figure III-13 : Evolution du rendement de récupération du chrome total avec  $i = 150$  mA.

Le dosage du chrome (VI) a révélé la présence de ce composé en concentration plus élevée dans le compartiment de rinçage anolyte (Figure III-14). On suppose que le chrome (III) s'oxyde en chrome (VI) dans le compartiment de rinçage anolyte par réaction d'électrolyse à l'anode ; soit par la présence d'agent oxydant. Selon Rai et *al.* [61] l'oxygène dissous dans les milieux naturels peut oxyder durant plusieurs jours le Cr (III) en Cr (VI), et l'étude réalisée par Apte et *al.* [73] cite les conditions d'oxydation qui sont la concentration du chrome, pression d'oxygène et du pH du milieu.

Le dosage du Cr (VI) dans le compartiment anolyte révèle sa présence par électromigration de la quantité initialement présente dans la boue ou par oxydation du Cr(III) sous l'influence de la différence de potentiel créée qui élève le potentiel redox de la boue ( $986 \pm 1$  mV et  $\text{pH} = 2.78 \pm 0.1$ ).

Le Cr (VI) se trouve aussi dans le compartiment catholyte, ceci peut être expliqué par sa bioaccumulation par les microorganismes présents dans la boue.

Le chrome (VI) est en très faible concentration dans tous les compartiments, il représente  $9.64 \cdot 10^{-3}$  % du rendement du chrome total. Ce qui veut dire que le chrome récupéré est essentiellement sous forme trivalente, donc le chrome migre vers l'anode sous forme de complexes anioniques.

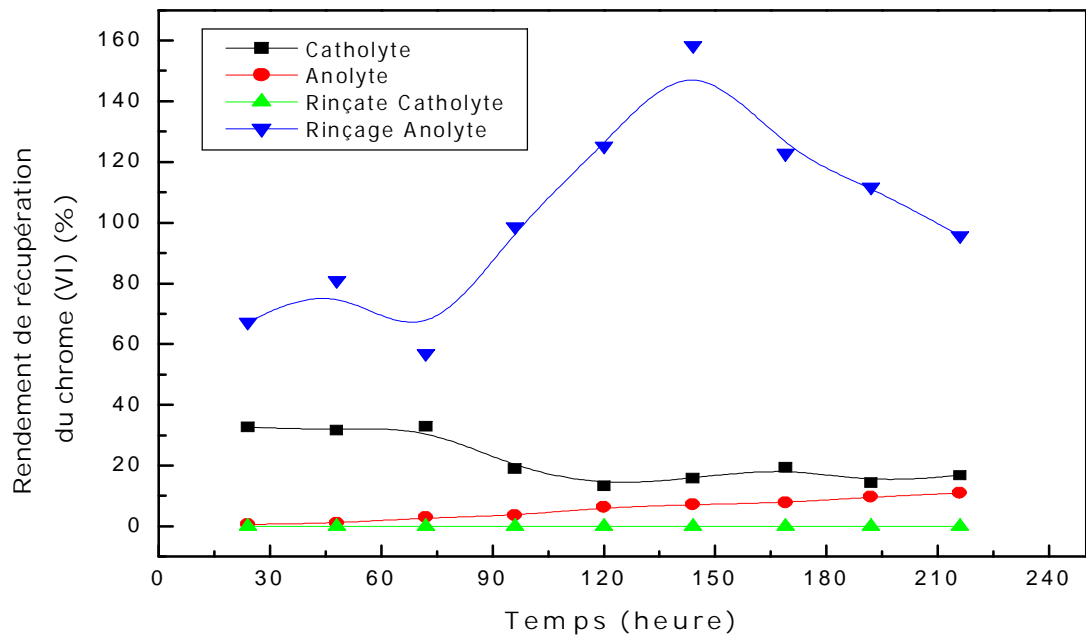


Figure III-14 : Evolution du rendement de récupération du chrome (VI) avec  $i = 100 \text{ mA}$ .

#### III-4. CONCLUSION

L'étude expérimentale présentée dans ce chapitre, montre qu'il est possible de mettre en évidence un nouveau procédé de traitement de la boue rejetée par la tannerie-mégisserie de Rouïba et réduire ainsi les risques dangereux de pollution qu'elle peut engendrer. Ce procédé dont les premiers résultants révèlent l'élimination d'une quantité non négligeable de chrome, consiste à la mise en solution du chrome et son élimination en une seule étape de traitement tout en économisant l'eau et l'énergie.

## CONCLUSION GENERALE

Les contraintes réglementaires relatives à l'environnement obligent actuellement la plupart des industries à mettre en œuvre un procédé supplémentaire dans leur usine qui leur permet de se conformer à la loi et protéger en même temps l'environnement. Plusieurs techniques sont actuellement applicables mais le choix est souvent basé sur l'aspect économique ainsi que sur la facilité d'exécution.

Dans le cas des boues, le problème d'occupation d'espace et de risque de dissolution et diffusion de certains ions toxiques incite plusieurs laboratoires à rechercher des traitements adéquats permettant de récupérer les ions et d'effectuer ensuite un épandage sur des terres cultivables. Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux boues de tanneries dans lesquelles le chrome représente le principal élément toxique.

Nous avons tout d'abord testé un traitement chimique conventionnel qui nécessite des concentrations élevées d'acide sulfurique qu'il sera d'ailleurs difficile d'éliminer ensuite. De plus, cette technique nécessite plusieurs opérations unitaires telles que la dissolution par agitation puis la filtration et séparation liquide-solide induisant ainsi une grande consommation d'eau et des installations volumineuses. Ceci nous a amené à tester une autre technique qu'une équipe du laboratoire avait déjà adaptée à d'autres matrices solides qui est l'électroremédiation ou dépollution par procédé électrocinétique.

Malgré une cinétique plus lente que celle de la lixiviation par agitation, le traitement électromembranaire offre l'avantage d'économiser les réactifs et de l'énergie. De plus, l'application *in situ* permet de réduire le nombre d'opérations unitaires puisque dans la même cellule nous avons montré qu'il était possible d'effectuer la lixiviation sans séparation liquide - solide, la purification et la concentration.

Les rendements pourront être optimisés si on arrive à contrôler la formation d'hydroxydes de chrome. La technique peut être considérée comme novatrice bien qu'elle soit versatile vis-à-vis de la nature de la boue et de sa composition.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

- [1] Challal K. Elimination et récupération du chrome présent dans les effluents de la Tannerie-Mégisserie de Rouïba, Mémoire de Magister, U.S.T.H.B, Alger, 1993
- [2] Armienta-Hernández M.A, Rodríguez-Castillo R. Environmental Exposure to Chromium Compounds in the Valley of León, México. *Environmental Health Perspectives.*, 1995, 103 : 47-51
- [3] Kim S-O, Moon S-H, Kim K-W, Yun S-T. Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges. *Water Research*, 2002, 36: 4765-4774
- [4] Hamed J, Acar Y.B, Gale R. J. Pb (II) removal from kaolinite by electrokinetics. *Journal of Geotechnical Engineering.*, 1991, 2: 241-271
- [5] Velizarova E, Ribeiro A.B, Mateus E, Ottosen L.M. Effect of different extracting solutions on the electro-dialytic remediation of CCA-treated wood waste Part I. Behaviour of Cu and Cr. *Journal of Hazardous Materials .*, 2004,B 107 :103-113
- [6] Amrate S, Akretche D.E. Modeling EDTA enhanced electrokinetic remediation of lead contaminated soils. *Chemosphere.*, 2005, 60: 1376-1383
- [7] Sabba N, Akretche D.E. Selective leaching of a copper ore by an electromembrane process using ammonia solutions. *Minerals Engineering.*, 2006, 19:123-129
- [8] Sabba N, Akretche D.E. Use of membranes in copper hydrometallurgy. *Desalination.*, 2006, 193:422-425
- [9] Merdoud O. Traitement électrochimique pour l'élimination du Fer contenu dans un Kaolin Algérien., Mémoire de Magister, USTHB, 2003

[10] O'Flaherty F, Roddy W.T, Lollar R.M. The chemistry and technology of leather. Volume II. Krieger Publishing Company, Florida, 1978

[11] Thorstensen T.C. Practical leather technology. 4<sup>ème</sup> édition, Krieger Publishing Company, Florida, 1993

[12] Jullien I, Gavend G. Le cuir origine et fabrication. Centre Technique du cuir, Lyon, 1980

[13] Atkins P, Jonen L. Le bloc d: métaux de transition in: Chimie : molécules, matière, métamorphose. 3<sup>ème</sup> édition, De Boeck Université, Paris, 1998

[14] Heslop R.B, Robinsow P.L. Chimie inorganique. 3<sup>ème</sup> édition, Flammarion Médecine Science, Paris, 1973

[15] Ringbom A. Réactions de formation des complexes in : les complexes en chimie analytique. DUNOD, Paris, 1967

[16] Jolivet J.B. De la solution à l'oxyde. Inter Editions, Paris, 1994

[17] Losi M.E, Amrhein C, Frankenberer Jr.W.T. Environmental Biochemistry of Chromium. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology., 1994, 136: 91-121

[18] Makdisi R.S. Tannery wastes definition, risk assessment and cleanup options, Berkeley, California. Journal of Hazardous Materials., 1992, 29: 79-96

[19] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, N° 66 du 02-08-1966. Ordonnance n° 66-221 du 22 juillet 1966 portant création de la Société nationale des tanneries algériennes <<T.AL. >>, p. 756

[20] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, N° 96 du 01-12-1972. Ordonnance n° 72-41 du 3 octobre 1972 modifiant la dénomination de la société nationale des tanneries algérienne (TAL), en société nationale des industries des peaux et cuirs (SONIPEC), p. 1246

[21] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, N° 50 du 07-12-1982. Décret n° 82-429 du 4 décembre 1982 relatif au transfert à l'entreprise nationale des industries des peaux et cuirs (E.N.I.P.E.C.), des structures, moyens, biens, activités et personnels détenus ou gérés par la société nationale des industries des peaux et cuirs (SONIPEC), au titre de ses activités dans le domaine des industries des peaux et cuirs, p. 1654

[22] Carré M-C. Vulliermet A. Vulliermet B. Tannerie et environnement. Centre technique du cuir, Lyon, 1983

[23] Rapport interne de la TAMEG n°1 ,2001. État de la gestion des déchets rejetés

[24] Rapport interne de la TAMEG n°2, 2007. Dossier : STOCK.PCH.PE 2006

[25] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, N° 26 du 23-04-2006. Décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, p.27

[26] Bradford H.J. Chromium recovery through incineration of liquid and solid tannery wastes "The ultimate solution". JALCA.,1979., 74: 395-403

[27] Swarnalatha S, Ramani K, Geetha Karthi A, SekaranG. Starved air combustion-solidification /stabilisation of primary chemical sludge from a tannery. Journal of Hazardous Materials., 2006,B 137: 304-313

- [28] Skrypski-Mäntele S, Bridle T.R. Environmentally sound disposal of tannery sludge. *Wat. Res.*, 1995, 29:1033-1039
- [29] Macchi G, Pagan M., Pettine M, Santori M, Tiravanti G. A bench study on chromium recovery from tannery sludge. *Wat.Res.*, 1991,25: 1019-1026
- [30] Shen S.B, Tyagi R.D, Blais J.F. Extraction of Cr (III) and other metals from tannery sludge by mineral acids. *Environmental Technology.*, 2001, 22 : 1007-1014
- [31] Jullien I. Le tannage au chrome. Centre technique du cuir, Lyon, 1981
- [32] Diggle J.W. Dissolution of oxide phases in the anodic behavior of metals and semiconductors series. Ed. Marcel Dekker Inc, New York, 1973
- [33] Jones D.A, Paul A.J.P. Predicting the rate of galvanic interaction from electrochemical polarization curves. *Hydrometallurgical reactor design and kinetics.*, 1989: 293- 306
- [34] Barret P. Cinétique hétérogène. Ganthier Villar, Paris, 1973
- [35] Taylor A. Copper leach/SX/EW project development. Alta Metallurgical Services, Brisbane, Australia, 1995
- [36] Rulkens W.H, Grotenhuis J. T.C, Soczo E.R. Remediation of contaminated soil: Start of the art and desirable futur developments, contaminated soils. Kluwer Academic Publisher (Netheria M.nds).,1993, 1007-1018
- [37] Casagrande L. Electroosmosis in soils. *Geotechnique.*, 1949, 1: 159-177

[38] Segall B.A, O' Bannon C.E, Mathias J.A. J. Geotech. Engrg.Div., ASCE., 1980, 106: 1148-1152

[39] Acar Y.B, Alshawabkeh A.N. Principles of electrokinetic remediation. Environmental Science and Technology., 1993, 13: 2638-2646

[40] Probstein R.F, Hicks R.E. Removal of contaminants from soil by electric fields. Science., 1993, 260:498-503

[41] Pomés V. Etude du transport électrocinétique d'une espèce non réactive dans un milieu poreux modèle., Thèse de Doctorat, 2000

[42] Pamukcu S, Wittle J.K. Electrokinetic removal of selected heavy metal from soil. Environmental Progress., 1992, 11: 241-250

[43] Acar Y.B, Gale R.J, Putnam G.A, Hamed J, Wong R.L. Electrochemical processing of soils: Theory of pH gradient development by diffusion, migration, and linear convection. J. Environ. Sci. Health., 1990, A 25: 687-714

[44] Bruch J.C, Lewis R.W. Electroosmosis and contamination of underground fluids. Journal of Environment, Planning and pollution Control., 1973, 4: 50-56

[45] Lageman R, Pool W, Seefinga G. Teory and Practis of Electro-remediation. NATO/CCMS Study. Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater., Copenhagen, Denmark, 1989

[46] Sabba N. Nouveaux procédés électromembranaires appliqués à la lixiviation des minerais., Thèse de Doctorat, USTHB, 2006

[47] Hansen H.K, Ottosen L.M, Kliem B.K, Villumsen A. Electrodialytic remediation of soil polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. Journal of Chemical Technology and Biotechnology., 1997, 70 :67-73

- [48] Ottosen L.M, Hansen H.K, Laursen S, Villumsen A. Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry . Environmental Science and Technology., 1997, 6: 1711-1715
- [49] Ottosen L.M, Hansen H.K, Hansen C.B. Water splitting at ion-exchange membranes and potential differences in soil during electrodialytic soil remediation. Journal of Applied Electrochemistry., 2000, 30: 1199- 1207
- [50] Puppala S.K, Alshawabkeh A.N, Acar Y.B, Gale R.J, Bricka M. Enhanced electrokinetic remediation of high sorption capacity soil . Journal of Hazardous Materials., 1997, 55: 203-220
- [51] Pedersen A.J. Evaluation of assisting agents for electrodialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly ash. Journal of Hazardous Materials., 2002, B95: 185- 198
- [52] Ferreira C, Jensen P, Ottosen L, Ribeiro A. Removal of selected heavy metals from MSW fly ash by the electrodialytic process. Engineering Geology., 2005, 77: 339- 347
- [53] Pedersen A.J. Characterization and electrodialytic treatment of wood combustion fly ash for removal of cadmium. Biomass and Biotechnology., 2003, 25: 447-458
- [54] Wang J.Y, Zhang D.S, Stabnikova O, Tay J.H. Processing dewatered sewage sludge using electrokinetic technology. Water Science and Technology, 2004, 50: 205-211
- [55] Yuan C, Weng C-H. Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge. Chemosphere., 2006, 65: 88-96

[56] Messekine D. Les sulfures dans les effluents de tannerie. Une analyse d'introduction et de rejets. Propriétés physico-mécanique et chimiques des cuirs ovins produits, Mémoire de Magister, U.M.B.B, Boumèrdes, 2002

[57] XP X33-001 (1995). Caractérisation des boues. Analyse : Détermination de la matière sèche par évaporation sous micro-ondes

[58] Salmeron Egea J. Technique du cuir n° 8, 1980, p 135

[59] NF EN 12176 (1998): Caractérisation des boues : Détermination de la valeur du pH

[60] ISO 11265 (1994) : Qualité du sol- Détermination de la conductivité électrique spécifique.

[61] Rai D, Eary L.E, Zachara J.M. Environmental chemistry of chromium. The Science of the Total Environment., 1989, 86: 15-23

[62] Pettine M, Capri S. Digestion treatments and risks of Cr(III)—Cr(VI) interconversions during Cr (VI) determination in soils and sediments—a review. Analytica Chimica Acta., 2005, 540: 231- 238

[63] ISO 14869-1 (2001) : Qualité du sol- Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales- Partie 1 : Mise en solution par l'acide fluorhydrique et l'acide perchlorique.

[64] NF G52-208 (1976): Cuirs et peaux- Analyse chimique du cuir- Dosage de l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

[65] NF X31-108 (1992) : Qualité des sols : Détermination des cations  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  extractibles par l'acétate d'ammonium (Méthode par agitation).

[66] ISO 9297 (1989) : Qualité de l'eau- Dosage des chlorures- Titration au nitrate d'argent avec du chromate comme indicateur (Méthode de Mohr).

[67] ISO 11048 (1995) : Qualité du sol- Dosage du sulfate soluble dans l'eau et dans l'acide.

[68] Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire, N°13 du 05-03-2006. Décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux, p. 9

[69] Ma H, Wang X, Zhang C. Cr (III) accumulation and phytoavailability in alkaline soils contaminated by tannery sludge. Chemical Speciation and Bioavailability., 2003,1 :15-22

[70] Barlett R.J. Chromium cycling in Soils and Water: Links, Gaps, and Methods. Environmental Health Perspectives, 1991, 92: 17-24

[71] Fendorf S.E. Surface reactions of chromium in soils and waters. Geoderma., 1995, 67: 55-71

[72] Cooper G.R.C. Oxidation and toxicity of chromium in ultramafic soils in Zimbabwe. Applied Geochemistry, 2002, 17: 981-986

[73] Apte A.D, Verma S, Tare V, Bose P. Oxidation of Cr (III) in tannery sludge to Cr (VI): Field observations and theoretical assessment. Journal of Hazardous Materials., 2005,121: 215-222

[74] Jordao C.P, Pereira J.L, Jham G.N. Chromium contamination in sediment, vegetation and fish caused by tanneries in the State of Minas Gerais, Brazil. The Science of the Total Environment., 1997, 207: 1-11

[75] NFU 44095(1998) : Boue – Sol

[76] Taylor M.M, Diefendorf E.J, Thompson C.J, Brown E.M, Marmer W.N, Cabeza L.F. Extraction of value-added by-products from the treatment of chromium-containing collagenous waste generated in the leather industry . AQEIC, 1996, 3: 124-150

[77] Wong J.W.C, Li K, Fang M, Su D.C. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. Environment International., 2001, 27: 373-380

[78] Gupta A.K, Sinha S. Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites. Bioresource Technology., 2007, 98:1788-1794

[79] Wang C, Li X-C, Ma H-T, Qian J, Zhai J-B. Distribution of extractable fractions of heavy metals in sludge during the wastewater treatment process. Journal of Hazardous Materials, 2006, A 137: 1277- 1283

[80] Kožuh Eržen N, Štupar J. Fractionation of chromium in soils treated with aqueous solutions of Cr (VI) and Cr (III). Acta Chim Slov., 2003, 50: 67-81

[81] Djordem A. Voies chimique et électrochimique pour la décontamination d'un sol pollué par des métaux lourds., Mémoire de Magister, USTHB, 2000

[82] Amrate S. Extraction de métaux lourds à partir de boues industrielles par procédés chimique et électrochimique., Mémoire de Magister, USTHB, 2000

[83] Lambert J, Rakib M, Durand G, Avila-Rodriguez M. Treatment of solutions containing trivalent chromium by electrodialysis. Desalination., 2006,191: 100-110

[84] Rodrigues M.A.S, Costa R.F.D, Bernardes A.M, Ferreira J.Z. Influence of ligand exchange on the treatment of trivalent chromium solutions by eletrodialysis. Electrochimica Acta., 2001, 47: 753-758

[85] Virkutyte J, Sillanpää M, Latostenmaa P. Electrokinetic soil remediation critical overview. *The Science of the Total Environment.*, 2002, 289: 97-121

[86] Manna M, Sanjay K, Shekhar R. Electrochemical cleaning of soil contaminated with a dichromate lixiviant. *Int. J.Miner.Process.*, 2003, 72: 401-406

## DECRETS DECISIONS INDIVIDUELLES ARRETES, DECISIONS ET AVIS

### SOMMAIRE

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels..... 4

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin à des fonctions au titre de l'administration centrale de l'ex-ministre délégué auprès du Chef du Gouvernement, chargé de la participation et de la promotion des investissements..... 10

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin à des fonctions au titre du ministère des affaires étrangères..... 11

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin aux fonctions du directeur des ressources humaines et des nouvelles techniques d'information et de communication au ministère du commerce..... 11

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin à des fonctions au titre du ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement..... 11

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin aux fonctions d'un sous-directeur au ministère des transports..... 11

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin aux fonctions d'un inspecteur au ministère de la formation et de l'enseignement professionnels..... 11

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 mettant fin aux fonctions de directeurs du logement et des équipements publics de wilayas..... 12

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 portant nomination au titre du ministère des affaires étrangères..... 12

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 portant nomination au titre du ministère des participations et de la promotion des investissements..... 12

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 portant nomination au titre du ministère de

l'aménagement du territoire et de  
l'environnement..... 13

Décret présidentiel du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 portant nomination au titre du  
ministère  
des  
transports..... 13

Décrets présidentiels du 2 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> avril 2006 portant nomination au titre du  
ministère  
de l'habitat et de  
l'urbanisme..... 13

### **MINISTERE DU COMMERCE**

Arrêté interministériel du 5 Dhou El Kaada 1426 correspondant au 7 décembre 2005 fixant la classification  
des postes  
supérieurs de l'agence nationale de promotion du commerce extérieur  
(ALGEX)..... 14

### **MINISTERE DE LA CULTURE**

Arrêté du Aouel Safar 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> mars 2006 portant institutionnalisation du festival culturel  
international  
du  
Malouf..... 15

Arrêté du Aouel Safar 1427 correspondant au 1<sup>er</sup> mars 2006 portant institutionnalisation du festival culturel  
international  
de Djemila  
.....  
15

Arrêté du 6 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 5 avril 2006 portant institutionnalisation du festival culturel  
international  
de  
Timgad..... 15

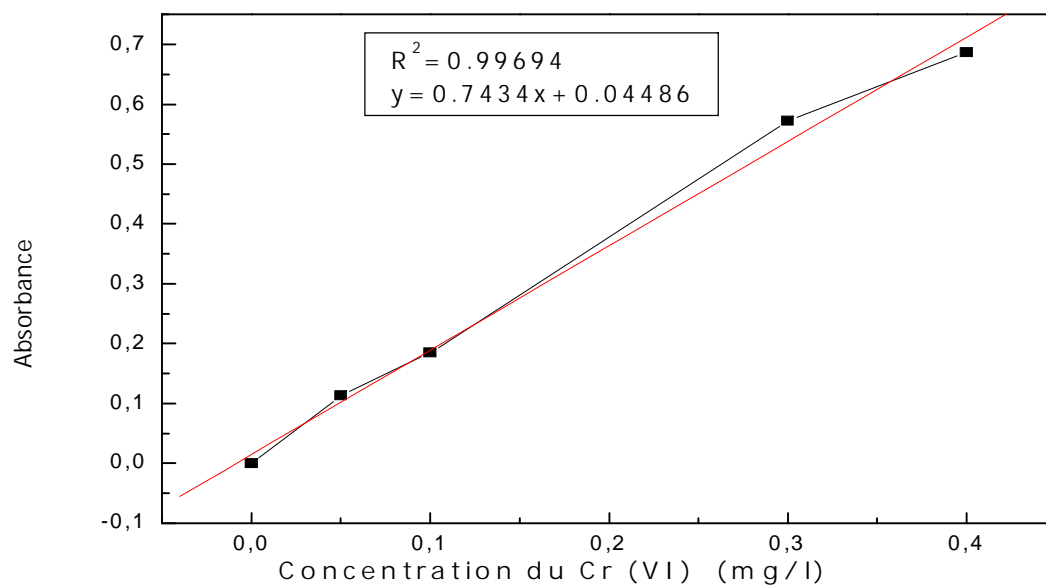


Figure 1 : Droite d'étalonnage du chrome (VI) dosé par spectrophotomètre U.V.-visible.

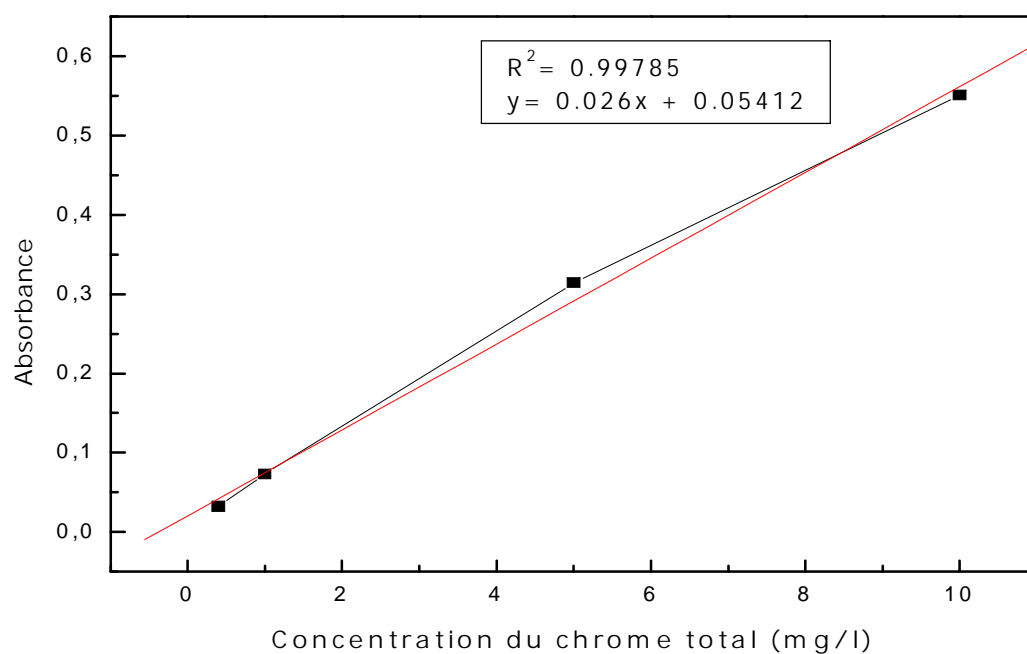


Figure 2 : Droite d'étalonnage du chrome total dosé par spectromètre d'absorption atomique.