

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة 8 ماي 1945 قالمة

Université 8 mai 1945 Guelma

**Rapport général du projet PNR
intitulé:**

**Substitution de composants de bains d'électrolyse et étude
de la détoxification des boues de traitements de surface.**

Chef de projet: Pr. Abed Mohamed AFFOUNE

Décembre 2013

Identification du projet

PNR

Technologies industrielles

Organisme pilote

CSC

Domiciliation du projet :

Université 8 Mai 1945 Guelma

Intitulé du projet

Substitution de composants de bains d'électrolyse et étude de la détoxification des boues de traitements de surface.

Chercheurs impliqués dans le projet

Nom et prénom	Grade	Etablissement employeur	Observation
AFFOUNE Abed Mohamed	Pr.	Université 8 Mai 1945 Guelma	Actif
CHERAITIA Abdallah	MCB	Université 8 Mai 1945 Guelma	Actif
NACEF Mouna	MCB	Université 8 Mai 1945 Guelma	Active

Déroulement du projet :

Rappeler brièvement les objectifs du projet et les tâches prévues

Objectifs du projet

Ce projet de recherche consiste à étudier et à développer les procédés électrolytiques de chrome et de nickel utilisés dans les traitements de surfaces métalliques. Le procédé du chromage électrolytique est fonctionnel au niveau des entreprises Sofame (Constantine) et German (Constantine) ; deux filiales de l'entreprise nationale des matériaux de travaux public ENMTP. Le procédé du nickelage électrolytique est fonctionnel au niveau de l'entreprise des cycles et motocycles de Guelma CYCMA.

Pour le procédé chrome nous investiguons deux parties ; La première concerne les bains d'électrolyse alors que la deuxième porte sur les boues de traitements de surfaces. Pour le procédé nickel, nous travaillons sur les bains d'électrolyse.

Il y a deux aspect dans ce projet ; aspect matériaux et aspect environnement. Dans le premier volet nous étudions les possibilités d'obtention de revêtements de chrome à partir des bains de chrome trivalent. Le procédé actuel utilise des bains de chrome hexavalent qui est très toxique. Egalement, nous étudions les possibilités d'obtenir de revêtements de nickel très brillant à partir des bains composés de produits chimiques bien identifiés. Le procédé actuel utilise des bains contenant des produits chimique codés et non identifiés ce qui rend couteux le prix de traitement.

L'autre aspect de ce projet est la prise en charge des boues de traitements. Les entreprises nationales se contentent de les stocker. Ils demandent notre contribution pour proposer une solution pour valoriser ou se débarrasser des boues stockées.

Tâches prévues

- Etude bibliographique
- Préparation du montage expérimentale adéquat
- Etablissement d'un protocole de caractérisation des boues - Mise en solution de la boue
- Analyse et caractérisations des boues issues des bains d'électrolyse de traitements des eaux
- Calcul de fonctions thermodynamiques des équilibres en question
- Analyse et caractérisations physico-chimiques des boues
- Extraction du chrome de la boue
- Etude expérimentale électrochimique de la préparation électrolytique de chrome et nickel
- Etude de la valorisation des boues issues des bains d'électrolyse
- Caractérisation des revêtements et étude de leurs propriétés
- Contribution à préparation du rapport annuel
- Etude comparative entre les extractions chimique et électrochimique
- Etude cinétique des mécanismes réactionnels
- Etude des coûts
- Essais à l'échelle pilote
- Etude bibliographique complémentaire
- Manipulations complémentaires
- Contribution aux recommandations finales
- Préparation du rapport final

Table de matières

Introduction.....	5
Travaux réalisés.....	7
1. Boue de traitement de surfaces.....	8
2. Chromage électrolytique.....	31
3. Nickelage électrolytique.....	54
Taches prévues et réalisées.....	77
Production scientifique.....	78
Conclusion générale.....	81
Bibliographie.....	83
Annexe : Documents justificatifs.....	89
Information financière	104

Introduction

Dans ce rapport, nous présentons le bilan des travaux de recherches effectués pendant les deux années de notre PNR.

Ce projet de recherche consiste à étudier et à développer les procédés électrolytiques de chrome et de nickel utilisés dans les traitements de surfaces métalliques. Le procédé du chromage électrolytique est fonctionnel au niveau des entreprises Sofame (Constantine) et German (Constantine) ; deux filiales de l'entreprise nationale des matériaux de travaux public ENMTP. Le procédé du nickelage électrolytique est fonctionnel au niveau de l'entreprise des cycles et motocycles de Guelma CYCMA.

Pour le procédé chrome nous allons investiguer deux parties ; La première concerne les bains d'électrolyse alors que la deuxième porte sur les boues de traitements de surfaces. Pour le procédé nickel, nous allons travailler sur les bains d'électrolyse.

Il y a deux aspect dans ce projet ; aspect matériaux et aspect environnement. Dans le premier volet nous étudierons les possibilités d'obtenir de revêtements de chrome à partir des bains de chrome trivalent. Le procédé actuel utilise des bains de chrome hexavalent qui sont très toxiques. Egalement, nous étudierons les possibilités d'obtenir de revêtements de nickel très brillant à partir des bains composés de produits chimiques bien identifiés. Le procédé actuel utilise des bains contenant des produits chimique codés et non identifiés ce qui rend couteux le prix de traitement.

L'autre aspect de ce projet est la prise en charge des boues de traitements. Les entreprises nationales se contentent de les stocker. Ils demandent notre contribution pour proposer une solution pour valoriser ou se débarrasser des boues stockés.

Les entreprises utilisant le procédé du chromage électrolytique stockent d'énormes quantités de boues issues du procédé de traitement. Ils ne savent pas en quoi faire. Nous proposons dans ce projet de prendre en charge ce problème et proposer à la fin du projet des recommandations claires et précises pour se débarrasser des boues stockés.

Le procédé du chromage électrolytique, utilisé au niveau des entreprises Sofame et German, se fait à partir des bains de chrome hexavalent. Le Chrome VI est toxique et cancérogène notamment pour le personnel qui y est exposé. Nous proposons dans ce projet d'étudier la possibilité d'obtenir des revêtements de chrome à partir des bains de chrome trivalent qui est beaucoup moins toxique que le chrome hexavalent. Notre objectif est de montrer qu'il est possible de préparer à partir des bains de chrome trivalent des revêtements de très bonnes qualités en se servant du montage utilisé actuellement au niveau de l'entreprise.

Concernant le procédé de nickelage électrolytique, utilisé au niveau de l'entreprise CYCMA, il est question de remplacer des produits chimiques utilisés dans le bain d'électrolyse. Ces produits sont codés ce qui oblige l'entreprise à les importer de l'étranger du même fournisseur ; en l'occurrence le vendeur de licence d'exploitation du procédé. Cette situation

rend le prix de traitement élevé et laisse l'entreprise totalement dépendante du fournisseur. Il s'agit donc de décodifier ces produits ou proposer d'autres garantissant la même qualité de revêtement avec un moindre coût.

Dans ce rapport, nous présentons les résultats obtenus. Nous commençons par les travaux relatifs à la boue, puis par ceux concernant le nickelage électrolytique et après nous présentons les travaux du chromage électrolytique. Après nous faisons une comparaison entre les tâches prévues et les tâches réalisées. La production scientifique est ensuite présentée. Enfin nous terminons par une conclusion. Les pièces justificatives de la production scientifique ainsi que la consommation financière seront également présentées.

TRAVAUX REALISES

Première partie

BOUE DE TRAITEMENTS DE SURFACES

Sommaire

1. Introduction générale de la partie boue de chromage
 - 1.1 Propriétés du chrome
 - 1.2 Présentation du complexe d'où est issue la boue de chromage
 - 1.3 Procédés de chromage
 - 1.3.1. Le chromage décoratif
 - 1.3.2. Le chromage dur
 - 1.4. Les différentes étapes de chromage
 - 1.4.1. Nettoyage et dégraissage
 - 1.4.2. Dégraissage électrolytique
 - 1.4.3. Rinçage après dégraissage
 - 1.4.4. Chromage
 - 1.4.4.1. Bain d'acide chromique –acide fluosilicique
 - 1.4.4.2. Réactions aux électrodes
 - 1.4.5. Rinçage après chromage
 - 1.4.6. Rinçage après décapage
 - 1.4.7. Traitement des effluents liquides
 - 1.4.7.1. Réduction du chrome VI en chrome III
 - 1.4.7.2. Précipitation-neutralisation
2. Etude bibliographique
3. Préparation du montage expérimentale adéquat
4. méthodes expérimentales utilisées
 - 4.1. Caractérisation de la boue
 - 4.1.1. Caractérisation physico-chimique
 - 4.1.1.1. Détermination de la matière sèche et la teneur en eau
 - 4.1.1.2. Détermination de la densité
 - 4.1.1.3. Détermination du pH, potentiel et la conductivité électrique
 - 4.1.1.4. Analyse granulométrique par tamisage
 - 4.1.2. Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition
 - 4.1.2.1. Lixiviation acide
 - 4.1.2.2. Lixiviation alcaline
 - 4.1.2.3. Lixiviation alcaline suivie de la lixiviation acide
 - 4.1.2.4. Lixiviation par les pluies acides
 - 4.1.2.5. Lixiviation à l'eau
 - 4.2. Dosage du chrome
 - 4.2.1 Dosage du chrome par potentiométrie
 - 4.2.2. Dosage du chrome (III) dans le lixiviat par spectroscopie visible
 - 4.2.3. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge
 - 4.2.4. Dosage du chrome dans la boue solide par absorption atomique dans un laboratoire indépendant
 - 4.2.5. Dosage par la spectrométrie d'absorption atomique au laboratoire A.I.G.M

- 4.2.6. Analyse par photométrie a flamme
- 5. Résultats et discussions
 - 5.1. Caractérisation physico-chimique de la boue
 - 5.2. Répartitions granulométriques de la boue
 - 5.3. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)
 - 5.4. Résultats du dosage par absorption atomique dans un laboratoire indépendant
 - 5.5. Influence des différents paramètres sur l'extraction du chrome par voie acide
- 6. Valorisation de la boue
 - 6.1. utilisation du lixiviat pour des dépôts de chrome sur des plaques de cuivre
 - 6.2 Utilisation de la boue comme support d'adsorption des cation de chrome hexavalent
- 7. Conclusion
- 8. Références bibliographiques

1. Introduction générale de la partie boue de chromage

Le chrome est un métal bien connu puisqu'il fait partie de la vie de tous les jours. On le voit notamment sur différentes pièces chromées des véhicules. Il est utilisé dans l'industrie textile mais sa principale application est les procédés électrolytiques de dépôt de chrome dur et décor. Le chrome peut se trouver sous plusieurs états, les plus stables étant le chrome hexavalent et le chrome trivalent. Tandis que ce dernier soit un oligoélément, le chrome hexavalent est connu pour ses effets toxiques ; cancérigène, mutagène et tératogène. La réglementation en vigueur exige une limitation des rejets industriels en chrome hexavalent. C'est pourquoi les eaux de rinçage des pièces chromées et les eaux résiduaires subissent un traitement par précipitation.

Le Cr(VI) est réduit en Cr(III) qui précipite sous forme d'hydroxyde de chrome. Le précipité, appelé boue, est stocké dans l'usine en attendant son évacuation vers un centre de traitement spécialisé. Cette boue représente à la fois un déchet encombrant, vu que son volume ne cesse d'augmenter mais également une matière première à valoriser.

Dans le but de donner à cette boue une seconde vie, la première partie du travail s'est focalisée sur sa caractérisation physicochimique. L'exploration des différentes méthodes de dosages du chrome (potentiométrie, UV, visible, etc.) permet d'adopter un protocole approprié en fonction du matériel et réactifs disponible. Une recherche bibliographique minutieuse a permis de cerner les axes de réutilisation de la boue.

La première approche consiste à utiliser la boue issue du procédé de chromage comme support pour l'adsorption des cations de chrome et autres présents dans les effluents venant du même procédé.

La deuxième alternative consiste à extraire le chrome de la boue par lixiviation avec un acide. après optimisation des paramètres de lixiviation, il faudra éliminer les autres cations présents dans le lixiviat en utilisant des résines échangeuses de cation. La solution résultante pourra être testée pour un éventuel dépôt électrolytique et comparée avec les dépôts conventionnellement élaborés.

1.1 Propriétés du chrome

Le chrome a un poids moléculaire de 52, c'est un élément chimique de la famille des métaux de transition de numéro atomique $Z = 24$. C'est un métal dur de couleur bleu blanc. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4) mais n'est pas soluble dans l'acide nitrique (HNO_3), phosphorique (H_3PO_4) ou l'acide perchlorhydrique ($HClO_4$) grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome pur est assez peu employé dans l'industrie, mise à part pour la fabrication des aciers spéciaux. En revanche, ses dérivés sont très utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates. Ces sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et comme colorants. Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie.

Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques du chrome.

TABLEAU 1 PROPRIETES DU CHROME

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d'ébullition	2672 °C
Rayon atomique (van der Waals)	0,127 nm
Rayon ionique	0,061 nm (+3) ; 0,044 nm (+6)
Isotopes	5
Energie de première ionisation	651,1 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,71 V (Cr ³⁺ / Cr)

1.2 Présentation du complexe d'où est issue la boue de chromage

Le travail réalisé est en rapport avec la boue issue de Complexe Pelles et Grues (C.P.G) de Constantine. La réalisation du Complexe, implanté dans la zone industrielle de Ain-Smara, Constantine; s'inscrit dans le cadre de la politique de développement et de promotion des industries mécaniques en Algérie et de la couverture des besoins du marché national en matériels de travaux publics.

Le Complexe Pelles et Grues, qui occupe une superficie globale de 550.000 m² (dont 140.000 m² de surface couverte), a été crée en vertu d'un contrat, signé le 9 Décembre 1976, avec la firme Ouest-Allemande LIEBHERR et réceptionné définitivement en Novembre 1985.

Cette unité est entrée en phase de production en Février 1980, production qui ne cesse de s'accroître au fil des années pour atteindre l'objectif assigné à savoir la construction de 1000 engins mécaniques par an.

1.3 Procédés de chromage

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

1.3.1. Le chromage décoratif

Il s'effectue sur des surfaces généralement revêtues au préalable d'une couche de nickel (ou éventuellement de couches de cuivre et de nickel) et il a pour but essentiel de donner au revêtement les caractéristiques de brillance du chrome. La résistance au ternissement de ce métal, associée à sa dureté, font que cette couche décorative de l'ordre du micromètre permet de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années.

Les chromes brillants des automobiles d'antan (toujours visibles à l'heure actuelle) et des motos de maintenant en sont un témoignage. [1]

1.3.2. Le chromage dur

Il se distingue du précédent par le fait que son épaisseur est plus importante (de quelques micromètres à quelques dixièmes de millimètres).

Ce revêtement procure au matériau sur lequel il est effectué un bon coefficient de frottement et lui assure de bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion. Il est très visible par exemple sur les vérins des appareillages mécaniques (appareils de levage ou engins de travaux publics, etc.). Ce type de traitement est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces en rotation ou en translation qui ont à résister à l'usure et à avoir de bonnes qualités de frottement, [1].

1.4. Les différentes étapes de chromage

Les pièces à chromer arrivant des ateliers mécaniques passent par plusieurs étapes avant l'obtention de la pièce finie. Ces étapes sont généralement les suivantes:

1.4.1. Nettoyage et dégraissage

Les pièces à chromer doivent être très propres et la surface dénudée de toute trace de graisse. Ces conditions sont nécessaires pour la bonne adhérence du dépôt du chrome, au cours des opérations mécanique de tournage, rectification, polissage mécanique, la graisse est profondément imprégnée dans la couche superficielle de l'acier. Aussi est-il nécessaire de procéder à un dégraissage énergétique celui-ci se fait soit par voie chimique soit par voie électrolytique soit par la succession des deux procédés.[2]

1.4.2. Dégraissage électrolytique

La pièce à dégraisser est placée en cathode dans une solution alcaline. A la surface cathodique il y a une formation d'un sel alcalin caustique et dégagement d'hydrogène. Le sel alcalin saponifie les graisses et l'hydrogène naissant forme une émulsion avec les graisses non saponifiables cette émulsion se décomposant en abondant les graisses à la surface du bain. Il est bon d'aspirer les gaz dégagés par l'électrolyse et éventuellement d'utiliser un dispositif éliminant les graisses qui assure une grande propreté à la surface du bain, ce mode de dégraissage pour les aciers trempés de grande dureté risque d'augmenter la fragilité de ces aciers à cause du dégagement de l'hydrogène.

La formule du bain est donnée dans le tableau suivant [2] :

TABLEAU 2. COMPOSITION DU BAIN DE DEGRAISSAGE ELECTROLYTIQUE

Soude caustique	Cyanure de sodium	Tension	Densité de courant	Durée du traitement
50 g/l	300 g/l	8 volts	10 A.dm ⁻²	jusqu'à disparition de la graisse

1.4.3. Rinçage après dégraissage

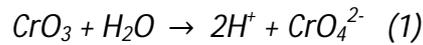
Le film alcalin entraîné à la surface des pièces dégraissées est éliminée par des rinçages énergiques :

- Rinçage à l'eau chaude (environ 60 °C).
- Rinçage énergétique en eau courante froide brassée à l'air comprimé.

1.4.4. Chromage

1.4.4.1. Bain d'acide chromique –acide fluosilicique

L'électrolyse est une solution aqueuse d'anhydride chromique (CrO_3) donnant l'acide chromique (H_2CrO_4) selon la réaction (1) :



Ces bains sont utilisés industriellement. Ils comprennent un mélange d'acide fluosilicique et d'acide sulfurique. L'action catalytique sur l'électrolyse de l'acide chromique est jouée par l'anion SiF_6^{2-} .

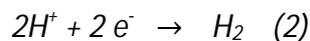
Ces bains diffèrent des bains à l'acide sulfurique par le fait qu'ils présentent un meilleur rendement pour des conditions de fonctionnement identiques (température et densité de courant).

Avec une température de 55°C et une densité de courant de 50 A/dm^2 on atteint avec un bain à SO_4^{2-} un rendement de 18% tandis que dans les mêmes conditions le rendement du bain à SiF_6^{2-} est de 26%. Il en résulte que pour l'obtention de couches de même épaisseur la durée de chromage est réduite. En outre, la dureté des dépôts de chrome obtenue avec les bains à SiF_6^{2-} est légèrement supérieure à celle des dépôts obtenus avec les bains à SO_4^{2-} . [8]

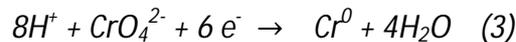
1.4.4.2. Réactions aux électrodes

a) A la cathode

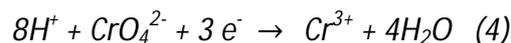
Dégagement de l'hydrogène



Dépôt de chrome

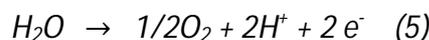


Réduction du Cr^{6+}

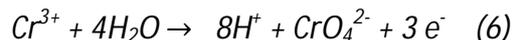


b) A l'anode

Dégagement de l'oxygène



Réoxydation de Cr^{3+}



1.4.5. Rinçage après chromage

Au sortir du bain de chromage, on élimine le film visqueux entraîné par les pièces par un rinçage en eau courante brassée et en rinçage en eau chaude à environ 60°C . Les pièces sont ensuite séchées par exemple en étuve ventilée et refroidies progressivement à l'air.[2]

1.4.6. Rinçage après décapage

L'attaque anodique recouvre la pièce d'un film acide chargé en fer pour éviter d'entraîner le fer dans le bain de chromage. On procède à un rinçage énergique en eau courante.

1.4.7. Traitement des effluents liquides

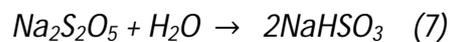
Les eaux issues des différents bains sont séparées selon leur provenance et récoltées au niveau des bacs collecteurs pour leurs traitements, l'installation se compose de :

- Deux bacs collecteurs pour les eaux qui ont un pH acide et alcalin.
- Un bac de réduction des eaux chromatées.
- Un bac de neutralisation.
- Un bain de clarification.

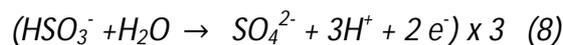
Toutes les eaux qui ont un pH alcalin ne nécessitent qu'une simple neutralisation à pH de 6,5 à 9. L'eau contaminée par le chrome passe en premier lieu dans un bassin de déchromatation dont la capacité est d'environ 1 m³ où elle subit une réduction du taux du chrome hexavalent en chrome trivalent jusqu'à la valeur limite de rejet exigée par le ministère de l'environnement qui est de l'ordre de 0,1 mg/l.[2]

1.4.7.1. Réduction du chrome VI en chrome III

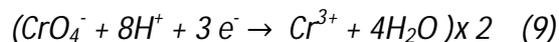
Pour la réalisation pratique de la réduction du chrome hexavalent contenu dans les effluents, plusieurs réducteurs sont utilisés : l'anhydride sulfureux (SO₂), le métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅) et le sulfate ferreux. Au niveau de l'unité C.P.G c'est le bisulfite de sodium qui est utilisé. Le bisulfite de sodium s'obtient à partir de l'hydrolyse du métabisulfite de sodium suivant la réaction :



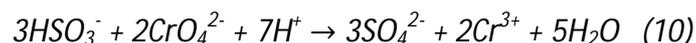
oxydation de HSO₃⁻ :



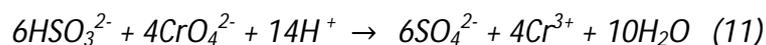
- Réduction de Cr⁶⁺



- Réaction globale



- En multipliant par deux on obtient :



- La réaction globale est :



Cette réaction ne se déroule qu'en présence d'un excès d'ions (H_3O^+), ce qui nécessite un contrôle permanent du pH ($\text{pH} < 2,5$) par addition d'acide sulfurique où la réaction est instantanée.

Lors de la réaction, les deux acides vont réagir pour donner un sel neutre et de l'eau, il se produit par suite un déplacement du pH au-delà du point de neutralité, c'est pourquoi il est nécessaire en vue d'accélérer le processus de réduction, d'ajouter en plus du réactif de détoxication de l'acide sulfurique.

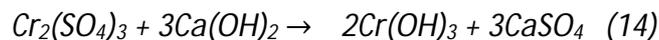
1.4.7.2. Précipitation-neutralisation

La deuxième étape de l'élimination des composés chromés consiste à les précipiter sous forme d'hydroxyde difficilement soluble, cette opération nécessite une neutralisation des solutions à pH de l'ordre de 8,2.

La chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la soude caustique NaOH sont parmi les différentes bases employées pour la neutralisation; qui est plus facile à manipuler et à doser. Au niveau du C.P.G c'est le NaOH qui est utilisé, [8].



Avec la chaux par contre les boues décantent mieux, car elles sont plus compactes.



2. Etude bibliographique

L'étude bibliographique est en rapport non seulement avec les différentes possibilités de réutilisation de la boue issue du procédé de chromage mais également avec des boues issue d'autres types d'industries telles que les tannerie ou les papeteries. Les techniques de caractérisation et surtout d'extraction des différents composants des boues ont également été prospecté.

L'électrodéposition a été identifiée comme un secteur industriel à hauts risques pour l'environnement surtout ce qui a trait aux flux de déchets potentiellement dangereux. Le caractère dangereux et l'écotoxicité de la boue galvanique industrielle est liée à de fortes concentrations des espèces métalliques lessivables, en particulier les métaux de transition tels que le chrome, le nickel et le cuivre.

L'augmentation du tonnage de boue provenant du procédé de traitement des eaux usées industrielles a donné lieu à des soucis d'élimination importants. La technique de précipitation des composés métalliques sous forme de boue puis son stockage conduit à de graves inconvénients, car elle contribue à une accumulation de matières très dangereuses pour l'environnement sur la croûte terrestre. En effet, lorsque de grandes quantités de boues industrielles sont déposées, elles peuvent s'infiltrer à travers les couches du sol et atteindre les eaux souterraines. [3]

Afin de tenter d'alléger l'impact environnemental des boues issues des procédés d'électrodéposition, plusieurs voies ont été explorées pour d'éventuelles revalorisations de ce déchets.

La première approche concerne la lixiviation des éléments métalliques présents dans la boue. Pour cela plusieurs méthodes ont été testées, selon les auteurs, afin d'en extraire des quantités optimales de métaux. Souvent, les paramètres influençant l'efficacité de la lixiviation ont été explorés tels que le temps de contact, le type et la concentration de l'agent de lixiviation ainsi que l'aspect de la boue. Swierk et al. [4], par exemple ont utilisé l'acide nitrique HNO_3 et l'hydroxyde de sodium NaOH pour l'extraction du chrome de la boue d'électrolyse. L'influence des différents paramètres sur la quantité de chrome extrait ont été recherchés par les auteurs de la référence [5].

3. Préparation du montage expérimentale adéquat

Divers montages expérimentaux ont été utilisés au cours de cette recherche, selon l'étape de l'investigation:

a) Dispositif de titrage par potentiométrie constitué par les éléments suivants: Burette graduée, électromètre, électrode de référence (électrode au calomel), électrode de mesure (électrode de platine), agitateur magnétique avec un barreau aimanté.

b) dispositif d'extraction des métaux constitué par les éléments suivants: verrerie conventionnelle de laboratoire béchers, verres de montre, erlenmeyers

c) dispositif pour l'électrodéposition constitué par les éléments suivants: Une alimentation stabilisée : source de courant continu, un agitateur magnétique un thermocouple, pour le réglage de la température, un compartiment en verre rempli d'eau et chauffé, un multimètre, un support mobile: utilisé pour l'ajustement de la surface immergée, un chronomètre.

4. méthodes expérimentales utilisées

4.1. Caractérisation de la boue

4.1.1. Caractérisation physico-chimique

4.1.1.1. Détermination de la matière sèche et la teneur en eau

Afin de déterminer la teneur en matière sèche de la boue, une masse m de boue a été mise dans l'étuve à 105°C pendant 24h, la boue a été ensuite pesée juste à la sortie de l'étuve. La masse ainsi pesée sera notée m_1 .

Le taux de la matière sèche est appelée également la siccité est calculé comme suit ;

$$T_s = (m_1/m) \times 100 \quad (14)$$

Le pourcentage d'eau dans la boue est appelée le taux d'humidité il est calculée comme suit ;

$$T_s = (m - m_1)/m \times 100 \quad (15)$$

La boue est notée liquide si la siccité varie de 0 à 10%, boue pâteuse ; siccité de 12 à 25%, boue solide ; siccité supérieure à 25%, boue sèche ; siccité supérieure à 85%

4.1.1.2. Détermination de la densité

Deux types de densités ont été déterminés.

a) La densité apparente

Elle est déterminée par la pesée d'un volume connu de la boue à l'aide d'un récipient cylindrique (1).

$$\text{Densité apparente} = (M' - M) / \pi r^2 L \quad (16)$$

Avec ; r : rayon du récipient, L : La hauteur du récipient

b) La densité absolue

Pour déterminer la densité absolue de la boue, on pèse une fiole de 50 ml avec son bouchon, après on y ajoute 15 à 20 g de boue dont le diamètre est inférieur à 0,2 mm et de l'eau distillée jusqu'à la moitié de la fiole. On laisse bouillir pendant 15 min pour faire échapper les gaz emprisonnés dans les pores. On remplit entièrement la fiole avec de l'eau distillée et on pèse à nouveau. A la fin, on vide complètement la fiole et on la remplit d'eau distillée sans boue pour effectuer une nouvelle pesée.[7]. La densité absolue est calculée selon l'équation suivante :

$$D = (g_1 - g_0) / [(g_2 - g_0) - (g_3 - g_0)] \quad (17)$$

Avec ;

g_0 : poids de la fiole vide + son bouchon.

g_1 : poids de la fiole + la boue.

g_2 : poids de la fiole + boue + eau distillée.

g_3 : poids de la fiole + eau distillée.

4.1.1.3. Détermination du pH, potentiel et la conductivité électrique

Les mesures du pH, du potentiel et de la conductivité sont effectuées à l'aide des appareils spécifique après dilution de la boue dans de l'eau distillée (1/20, g/ml).

4.1.1.4. Analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique permet de déterminer et d'observer les différents diamètres de grains qui constituent un granulat. Pour cela, l'analyse consiste à séparer et classer à l'aide de tamis ces grains selon leur diamètre.[7]

Le refus désigne la partie des grains retenus dans le tamis.

Le tamisât ou le passant désigne la partie qui traverse le tamis.

4.1.2. Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition

4.1.2.1. Lixiviation acide

L'extraction du chrome a suivie plusieurs étapes:

- 1- La lixiviation avec variation des paramètres (temps de contact, granulométrie, température, rapport, concentration du lixiviant, choix du lixiviant.),
- 2- Dilution et séparation de la suspension à l'aide de la centrifugeuse,
- 3- Dilution puis oxydation du Cr^{3+} au Cr^{6+} au permanganate de potassium,
- 4- Complexation à la diphényle carbazide,
- 5- Dosage au spectrophotomètre visible à $\lambda = 540$ nm.

a) Protocole de la lixiviation

La lixiviation d'un solide correspond à l'extraction d'un ou plusieurs éléments/composés solubles par la dissolution des métaux avec un lixiviant spécifique. L'attaque acide de la boue se fait selon la réaction suivante [8] :



b) Le choix du lixiviant

Nous avons choisi d'utiliser un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique pour leur disponibilité au laboratoire, pour leur bas prix par rapport aux autres acides que nous pourrions utiliser ainsi que pour leur efficacité quant à la solubilité du chrome contenu dans la boue; [9].

c) Les différents paramètres qui influent sur la lixiviation

Plusieurs facteurs influençant sur la solubilité des métaux doivent être considérés; en l'occurrence: la granulométrie, temps de contact, concentration du lixiviant, le lixiviant, le rapport : masse de la boue/volume du lixiviant et la température.

d) Séparation de la suspension

Pour séparer la suspension, les échantillons ont été dilués puis placés dans la centrifugeuse avec une vitesse de 3000 tr/min pendant un temps suffisant pour voir la séparation de la phase solide et liquide.

4.1.2.2. Lixiviation alcaline

Le chrome hexavalent peut être extrait de la boue à l'aide d'un alcalin. Les étapes de la lixiviation alcaline sont été tiré du protocole de la référence [10], la méthode étant normalisée, nous n'avons pas jugé utile d'optimiser les paramètres opératoires d'extraction.

L'extraction du chrome a suivi plusieurs étapes,

-Pesée environ 2,00 g d'échantillon solide dans un bécher de 150 ml.

-Ajout de 40 ml de la solution extractive.

-Chauffage à 80°C pendant 60 minutes, avec agitation.

- Refroidissement du bécher et filtration.

-Ajustement du pH du filtrat entre 7 et 8 avec l'ajout de l'acide nitrique avec agitation.

La solution recommandée est composée comme suit (2g NaOH+3g NaCO₃) dans 10 ml d'eau, Nous avons également utilisé un autre mélange à base de KOH à titre comparatif.

4.1.2.3. Lixiviation alcaline suivie de la lixiviation acide

Cette expérience a été réalisée dans le but de n'obtenir à la fin que le Cr (VI). La lixiviation acide a été réalisée en choisissant les meilleures conditions obtenues (rapport masse de boue/volume d'acide et température). Les étapes de cette lixiviation sont:

- lixiviation alcaline,

- réglage du pH à 7

- séchage puis lixiviation acide
- centrifugation et récupération du lixiviat

4.1.2.4. Lixiviation par les pluies acides :

Elle permet de déterminer la concentration des espèces inorganiques susceptibles d'être lixiviées par les pluies acides afin d'évaluer les possibilités de valorisation des résidus industriels non dangereux et de gestion des matières résiduelles traitées par stabilisation-solidification. Le protocole suivi est celui détaillé dans la référence [11].

- 2g de boue préalablement broyé à 9,5 mm
- Ajout du tampon acide préparé à partir de 14 ml HNO₃ + 16 ml H₂SO₄ (pH=4,2)
- Agitation pendant 18 h avec une vitesse de rotation 30 tr/min
- Une filtration pour l'obtention du lixiviat

4.1.2.5. Lixiviation à l'eau

La lixiviation à l'eau ; [11], permet de déterminer la mobilité des cations métalliques sous l'action des eaux de pluies par exemple.

Les étapes sont les suivantes:

- 10 g de boue séchée à 60 °C et broyée
- Ajout du tampon d'eau à pH de 7,0.
- Agitation pendant 7 jours

Le tampon d'eau à pH de 7,0 : 1 990 ml d'eau. Plus goutte à goutte NaOH 0,1 N jusqu'à ce que le pH soit de 7,00 ± 0,50. Compléter à 2 litres avec de l'eau.

4.2. Dosage du chrome

4.2.1 Dosage du chrome par potentiométrie

Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique.

L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple et requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques.

Dans le cas du dosage du chrome par potentiométrie, Cr(III) devra d'abord être oxydé en Cr(VI), une électrode au calomel saturée et une électrode de platine sont utilisées, le tirage est effectué avec le sel de Mohr ((NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O) en milieu acide et la force électromotrice après chaque addition d'un volume de la solution de sel de Mohr est lue directement sur un multivoltmètre. le point de fin de titrage est déterminé en traçant la courbe F.E.M = f(v), v étant le volume ajouté de la solution de sel de Mohr [6].

Cette méthode de dosage a été d'abord envisagée pour le dosage du chrome au cours de notre travail, mais elle a été enfin abandonnée pour cause de manque de moyens adéquats et de temps.

4.2.2. Dosage du chrome (III) dans le lixiviat par spectroscopie visible

Le dosage de Cr³⁺ dans la boue par spectroscopie visible ne peut être effectuée de manière directe, c'est pour cela qu'il a fallu d'abord l'oxyder en chrome hexavalent. Nous avons suivi le protocole de dosage qui figure dans la référence [12].

a) L'oxydation du Cr^{3+} en Cr^{6+}

Il faut ainsi d'abord oxyder le Cr^{3+} en Cr^{6+} avec $KMnO_4$ puis, détermination de la concentration du Cr^{6+} oxydé en utilisant une courbe d'étalonnage Cr^{6+} tracée préalablement au laboratoire avec diverses concentrations à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible.



La difficulté rencontrée au cours de cette étape concerne la lenteur de la réaction ainsi que la difficulté de voir la zone de virage, ceci est dû au fait que les potentiels standard des deux couple oxydo-réducteurs sont assez proches.

b) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Avant d'effectuer le dosage des solutions issues de la lixiviation de la boue contenant le chrome hexavalent, nous avons effectué des mesures de l'absorbance de solutions préparées à partir du bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) à diverses concentrations.

c) Complexation du chrome hexavalent

Les solutions contenant Cr^{6+} issues de l'étape d'oxydations du permanganate de potassium sont quasiment incolore et ne donneront donc pas d'absorbance au spectrophotomètre visible, c'est pour cela qu'il a fallu complexer le chrome hexavalent avec un réactif spécifique la diphénylcarbazine.

Le chrome hexavalent est mesuré par spectrophotométrie à 540 nm après dérivation post-colonne réalisée à l'aide de 1,5-diphénylcarbazine en solution acide. La dérivation consiste à faire réagir le chrome hexavalent avec la 1,5-diphénylcarbazine pour obtenir du chrome trivalent et de la diphénylcarbazine. Ces deux composés se combinent ensuite pour former un complexe de chrome trivalent / diphénylcarbazine contenant le chromogène magenta ($\lambda = 540$ nm). Le processus de réaction n'est pas totalement expliqué. Le tableau suivant comporte le résumé du protocole de complexation.

Tableau 3. Protocole de complexation de Cr^{6+}

Lixiviat	1,5-diphénylcarbazine	H_2SO_4 1 M	Eau distillée	Temps de réaction
5 ml	0,2 ml	0,4 ml	0,4 ml	Au-delà de 10 min

d) Mesure de l'absorbance au spectrophotomètre visible

Le spectrophotomètre utilisé est de type NV202. Il effectue des mesures d'absorbance sur un domaine allant de 300 jusqu'à 900 nm. [13]

4.2.3. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge

La préparation des échantillons suit le protocole classique concernant la préparation d'un échantillon solide, à savoir :

Préparation d'une pastille de Bromure de potassium KBr en broyant ce sel et en le pressant dans un moule à l'aide d'une presse mécanique. Cette pastille représente l'échantillon blanc, nous avons alors, mélangé du KBr avec chaque échantillon avec un rapport massique de 300 : 1. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (PerkinElmer FT-IR-400).

Le second échantillon étudié est le résidu de l'étape de centrifugation (après l'attaque au mélange acide chlorhydrique/acide nitrique pendant un temps de contact d'une heure) qui a été ensuite séché puis mélangé au KBr comme dans le cas du premier échantillon.

4.2.4. Dosage du chrome dans la boue solide par absorption atomique dans un laboratoire indépendant

Vu l'absence d'appareil à absorption atomique au niveau de l'université de Guelma au début de cette investigation, nous avons choisi sept éléments, qui en fait des métaux lourds utilisés couramment dans l'industrie, et avons cherché à connaître éventuellement leur teneurs.

Pour cela nous nous sommes adressés à un laboratoire (O.R.G.M à Boumerdes) pour une analyse qualitative de la boue en question.

Modalités des essais

- Appareillage utilisé : Spectromètre d'absorption atomique AA 240-Type VARIAN
- Seuil de détection de l'ordre du ppm
- Méthode de préparation utilisée dans le laboratoire (certifié ISO 9000-2001) par l'organisme certificateur VINCOTTE-Internationale) : attaque acide fluor-chloronitrique
- Etalonnage par solution titrées.

4.2.5. Dosage par la spectrométrie d'absorption atomique au laboratoire A.I.G.M

La préparation des solutions étalons est effectuée en diluant des solutions à partir d'une solution mère à 1000 mg/l, à partir de celui-ci on a préparé les solutions étalons de 10 mg/l, 6 mg/l et 2 mg/l.

4.2.6. Analyse par photométrie à flamme

Le photomètre à flamme a été utilisé pour doser deux éléments Na et K dans les lixiviats. Cependant le dosage du sodium a été infructueux car la courbe d'étalonnage comportait beaucoup d'incertitudes, c'est pour cela que nous n'avons retenu que les mesures effectuées pour le potassium.

Nous avons préparé des solutions étalons à 1,5 ; 3 ; 4,5 ; 6 ; 7,5 ppm.

5. Résultats et discussions

5.1. Caractérisation physico-chimique de la boue

Les valeurs du potentiel, pH, densité et taux d'humidité et matière sèche sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4 Résultats des caractéristiques physiques de la boue

Paramètres	Résultats	Valeur trouvée dans la littérature
Taux d'humidité	25%	48% ^[14] , 9,57 ^[15]
Taux de matière sèche	75%	75% ^[16] , 52% ^[4]
Densité apparente	0,357 Kg/dcm ²	-
Densité absolue	1,62	-
pH	6,89	7,25 ^[16]
Potentiel	18 mV	89.5 mV/ECS ^[14]
Conductivité (à 25°C)	1491 µS/cm	2540 µS/cm ^[16]

On remarque que la boue issue du procédé d'électrodéposition a un taux d'humidité relativement bas. Elle peut être qualifiée de boue pâteuse. D'après la conductivité, le pH et le potentiel, et si on se réfère au diagramme de Pourbaix, figure 1, on confirme que le chrome dans la boue se trouve sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$, [17]

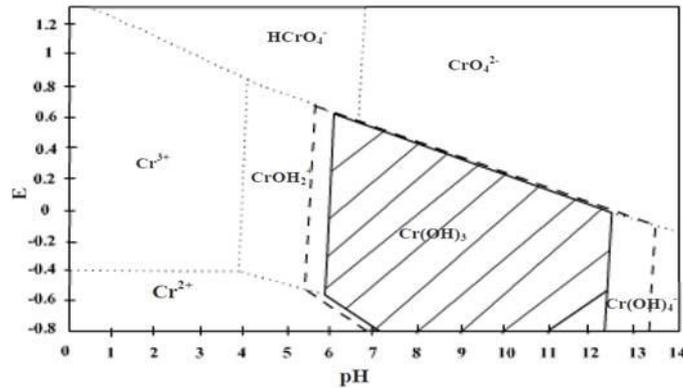


Figure 1. Diagramme E/pH des espèces dissoutes du chrome en équilibre avec $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$.

5.2. Répartitions granulométriques de la boue

Après le broyage de la boue, nous avons pesé cette quantité et l'avons mit dans une colonne de tamis avec une vibration manuelle, après nous avons pesé chaque refus par rapport à son tamis, les résultats sont dans la tableau 5.

Tableau 5 Répartitions granulométriques de la boue

Diamètres des tamis (mm)	Refus (%)
0,5	44%
0,4	20,51%
0,2	12,45%
0,1	13,90%
0,05	5,03%
0,02	1,11%

5.3. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)

Les résultats d'analyses par spectroscopie infrarouge de la boue telle qu'elle est et celle résultant de la l'opération de centrifugation sont sur la figure 2.

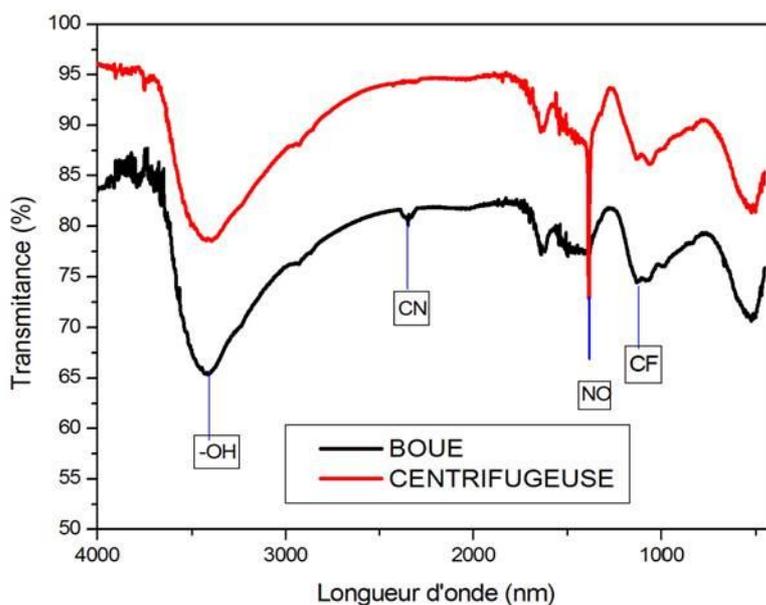


Figure 2. Etude de la structure de la boue par spectroscopie infrarouge (IR)

On remarque d'après les spectres relatifs à la boue de chrome la présence d'un large pic à 3410 correspondant à la vibration de la liaison OH [18]. Ce pic peut être attribué au OH de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. D'autres pics apparaissant à 2343 et 1128 sont attribués à $\text{C}\equiv\text{N}$ et C-F, respectivement. Les deux pics sont dus au mélange des effluents venant de l'atelier de trempage des pièces à chromer. Ce trempage sert à augmenter la dureté des pièces.

Le spectre relatif à la boue après l'étape de lixiviation à l'acide nitrique et acide chlorhydrique puis centrifugation a les mêmes caractéristiques que celui de la boue primaire, sauf l'apparition d'un pic supplémentaire à 1390 qui peut être attribué à vibration d'étirement de la liaison $\text{N}=\text{O}$. Il est possible que la réaction de l'acide nitrique avec des molécules traces de la boue ait donné un composé nitrosé.

5.4. Résultats du dosage par absorption atomique dans un laboratoire indépendant

Comme prévu, et d'après les résultats du tableau. 5, la concentration en chrome est la plus importante. Le pourcentage des autres métaux décroît dans l'ordre suivant : Fe, Zn, Cu, Al, Ni.

Tableau 6. Résultats du dosage par absorption atomique

Ni	Cu	Cr	Ca	Al	Zn	Fe
0,011%	0,300%	18,678%	3,148%	0,111%	0,410%	2,415

5.5. Influence des différents paramètres sur l'extraction du chrome par voie acide

Dans cette étude on a choisi l'acide chlorhydrique comme lixiviant vu son faible coût et son efficacité pour l'extraction des métaux lourds. cet acide a été testé par plusieurs chercheurs [19-21].

a) Influence du temps de contact

Les résultats relatifs à l'influence du temps de contact entre la boue et le lixiviant (dans ce cas HNO_3/HCl : 1/2 rapport volumique) montrent que la cinétique est

rapide au début puis atteint une valeur asymptotique à partir de 180 minutes de temps de contact.

b) Influence de la concentration de l'acide

Un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique (HNO_3/HCl : 1/2 rapport volumique pendant 20 min) a été d'abord dilué puis utilisé en tant que lixiviant pour extraire le chrome de la boue, les valeurs récoltées montrent que plus l'acide est concentré, meilleure sera l'extraction du chrome.

c) Influence de la granulométrie

Il paraît que la taille des grains n'a que peu d'influence sur le processus d'extraction du chrome de la boue. La faible densité de la boue implique la présence de pores d'assez grande dimensions, qui en plus de l'agitation mécanique du mélange, favorise l'attaque du grain non seulement à sa surface mais également par pénétration dans les pores.

d) Influence du lixiviant

D'après le graphe, il s'avère que l'acide chlorhydrique, utilisé seul donne d'excellent résultats. Bien que le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique (1/2 rapport volumique) choisi pour conduire l'investigation sur les autres paramètres ait donné le plus faible taux d'extraction du chrome à partir de la boue, cela n'implique pas son exclusion car d'abord la différence d'efficacité de chacun des mélanges n'est pas très grande et en plus un compromis restera toujours à faire quant au choix du lixiviant le plus économiquement rentable.

e) Influence de la température

La température est un facteur important dans n'importe quelle réaction chimique. C'est pourquoi nous avons recherché l'influence de la température opératoire sur l'efficacité d'extraction du chrome. 1g de boue a été mélangé avec 10 ml de lixiviant (HNO_3/HCl : 1/2 rapport volumique). La solution a été ensuite mise sous agitation pendant (20 mn). Un thermocouple a été utilisé pour réguler la température. Il s'est avéré qu'une relation linéaire existait entre le taux de chrome extrait et la température.

6. Valorisation de la boue

6.1. Utilisation du lixiviat pour des dépôts de chrome sur des plaques de cuivre

Dans cette partie nous examinons la possibilité de réutilisation de la boue à travers les lixiviats obtenus. Nous avons préalablement effectuée des dépôts avec un bain au chrome trivalent dans la composition est issue de la référence ; [22].

a) Problématique

La stabilité du complexe hexa-aqueux du chrome trivalent et la complexité de la nature des composés susceptibles de se former, en fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent. Les raisons qui peuvent expliquer le peu de succès du dépôt de chrome à partir de chrome trivalent :

- le potentiel négatif de la réduction de Cr (III) en Cr (0) entraîne un dégagement important d'hydrogène à la cathode qui induit localement une élévation du pH ;
- l'augmentation de pH augmente la formation d'espèces complexes.
- la stabilité des complexes du chrome trivalent étant très grande, la réduction à l'état métallique est plus difficile. Pour obtenir des dépôts de chrome à partir de solution de chrome trivalent, il est nécessaire :
 - d'éviter, si possible, la formation du complexe aqueux hexacoordonné ;
 - d'utiliser un agent tampon très actif pour permettre le maintien du pH (à proximité de la cathode) dans des valeurs évitant que la cinétique de formation des composés stables, soit trop rapide ;
 - d'ajouter un agent complexant qui donne des composés avec le chrome trivalent suffisamment forts pour résister le plus possible aux réactions précitées mais permettant, quand même, une réaction de réduction électrochimique dans des domaines compatibles avec son utilisation ;
 - de choisir un milieu permettant d'éviter le plus possible la formation anodique de chrome hexavalent par oxydation du chrome trivalent ;
 - d'introduire un surfactant pour améliorer les conditions de dépôt. [1].

b) Protocole expérimental

Les procédés de dépôt de chrome sur cuivre passent d'abord par des étapes de nettoyage des électrodes qui est une opération primordiale dont dépend la bonne qualité du dépôt.

-Nettoyage des plaques de cuivre (cathodes)

La préparation des échantillons est une opération fondamentale et suit ces étapes :

- Le polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif.
- Le polissage chimique à l'aide d'acide sulfurique.
- Un nettoyage à l'aide d'un détergent.
- Un lavage abondant avec l'eau pendant quelques minutes afin d'éliminer toute impureté provenant du polissage. Après un séchage soigneux des plaques de cuivre à l'aide de papier absorbant, ces dernières seront conservées dans du papier absorbant jusqu'à leur utilisation.

-Nettoyage du graphite (anode)

La baguette de graphite qui sert d'anode est nettoyée par polissage au papier abrasif d'abord, puis immergée dans l'acétone et dans un bain à ultrasons pendant 2 minutes.

Le rinçage de la baguette de graphite est suivi par l'immersion une deuxième fois dans l'acétone et le bain à ultrasons puis par un séchage à l'étuve pendant une quinzaine de minutes.

Le nettoyage du graphite est renouvelé lors de chaque changement de bain.

-composition du bain

Les valeurs en rapport avec la composition du bain de chrome trivalent, issues de la référence ; [22] sont pour une solution à 20 ml, réunis dans le tableau suivant:

Tableau 7. Composition du bain de référence.

Le composé	Quantité	Fonction
NaCl	0,58g	Augmentation de la conductivité
NH ₄	0,53g	Agent mouillant
Acide borique	0,6 g	Agent tampon
Acide formique	0,15 ml	Complexant
Urée	2,42g	Complexant

L'avantage de ces solutions est de permettre d'obtenir des dépôts sur une large gamme de densité de courant sans avoir de risque de brûlures, en particulier aux fortes densités de courant.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- pH de 0,5 à 1,22.
- température de 40 °C.
- densité de courant 0,30 A/cm².

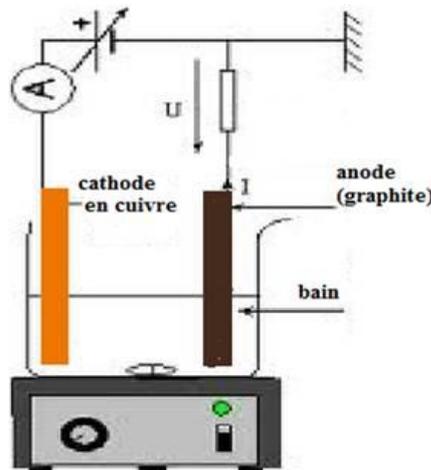


Figure 3 Dispositif expérimental pour l'électrodéposition.

Résultat

Les résultats relatifs au dépôt effectué avec les lixiviations issues de l'attaque de la boue par les acides ont été comparés au dépôt réalisé par le bain de référence; [22].

Tableau 8 Résultats obtenus pour les différents bains utilisés.

Bain	Observation
Bain de référence [22]	Un dépôt du chrome : -Masse déposée est de 1,8 mg/cm ² .
Bain de la boue : HClO ₄	Formation de mousse : -Dépôt brûlé. -Masse déposée est de 1,3 mg.
Bain de la boue : HCl	Petit mousse : -Dépôt mat -Masse déposée est de 1,5 mg.
Bain de la boue : H ₂ SO ₄	Formation de mousse : -Pas de formation de dépôt. -Attaque superficielle de la plaque du cuivre.

Mélange (50 /50) bain de la boue à HCl /bain de référence.	Petite mousse :	-Dépôt brûlé. -Masse déposée est de 2,4 mg.
---	-----------------	--

Discussion

D'après les résultats obtenus on remarque qu'il ya une difficulté de formation d'un dépôt pour lesquels nous pouvons citer quelques possibilités :

-Les lixiviats ont été préalablement dilués ce qui a fait que les concentrations en chrome soient assez faibles en rapport avec le bain de référence.

-les pourcentages des additifs sont mal adaptés pour les bains de la boue ce qui nécessite d'une étude poussée pour améliorer les constituants des bains. D'autres paramètres peuvent

Également influencer le dépôt tel que :

- viscosité et concentration chimique du bain.
- tension superficielle du bain.
- température du bain.

-la présence d'autres cations métalliques dans nos différents bains pourrait entraîner des problèmes lors du processus d'électrodéposition. On peut résoudre ce problème par l'utilisation de résines d'échange ionique pour les éliminer.

- pour la formation de la mousse, elle est peut être causée par la présence des inclusions d'hydrogène et on peut la résoudre par un dégazage à l'aide d'un gaz inerte ou à l'aide de l'azote.

6.2 Utilisation de la boue comme support d'adsorption des cation de chrome hexavalent

Les conditions optimales d'adsorption du Cr^{6+} sur la boue ont été déterminés en variant le temps de contact entre la solution contenant le chrome hexavalent et la boue, la quantité de boue mise en contact avec le même volume de la solution, ainsi qu'en utilisant de différents grade granulométrique de la boue.

a) Effet du temps de mise en contact sur la concentration du Cr^{6+} adsorbé

La cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur la boue issue du traitement des surfaces est relativement rapide. Le maximum d'adsorption est atteint au bout de 20 minutes de contact avec un taux d'élimination de l'ordre de 72%. Des résultats similaires ont été obtenus par Perrin *et al.* [23] sur des solutions contenant du chrome hexavalent en utilisant la boue comme adsorbant, avec un rendement d'adsorption maximal après 20 min de contact.

b) Effet de la masse de la boue mise en contact sur la $[\text{Cr}^{6+}]$ adsorbé

On a pu noter une relation linéaire entre la quantité du chrome (VI) adsorbé à l'équilibre et la quantité de l'adsorbant. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée est grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité du Cr^{6+} . Le taux d'adsorption varie de 83 à 87% pour des masses allant respectivement de 500 mg à 1200 mg.

c) Effet de la granulométrie sur la $[\text{Cr}^{6+}]$ adsorbée.

Les résultats montrent que la granulométrie a une influence notable sur le taux d'élimination du Cr^{6+} en solution, ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la surface de contact entre la boue et la solution, donc plus la granulométrie est fine, plus la surface de contact (liquide/solide) est importante.

7. Conclusion

La caractérisation physique de la boue est en rapport avec la détermination des paramètres tels que le pH, potentiel, densité apparente et absolue ainsi que le taux de siccité. Ainsi, la boue peut être qualifiée de boue solide car elle présente une siccité supérieure à 25 %. Elle a une densité absolue de 1,5 et une conductivité de 1508 $\mu\text{s}/\text{cm}$, ce qui n'est pas très éloigné de ce qui a été rapporté dans la littérature. Les valeurs du pH et de potentiel ont permis de confirmer, en se référant au diagramme de Pourbaix, que le chrome dans la boue se trouve sous la forme $\text{Cr}(\text{OH})_3$. La répartition granulométrique a révélé le caractère grossier de la boue. En effet, près de la moitié des grains ont un diamètre supérieur à 0,5 mm. Ces paramètres ont été comparés avec ceux de la littérature et ont été en concordance avec les valeurs tabulées.

L'extraction du chrome a été conduite par lixiviation acide et alcaline en utilisant plusieurs agents lixivants. La lixiviation acide a été réalisée à l'aide de l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique ainsi que des compositions différentes de ces deux acides. L'acide sulfurique et l'acide perchlorique ont, également, été testés mais une étude des coûts a révélé que l'utilisation de ces deux derniers acides n'est pas économiquement rentable. Différents paramètres ont été variés afin de les optimiser. Les résultats obtenus montrent que l'acide chlorhydrique donne des taux d'extraction du chrome assez bonnes avec les paramètres optimaux suivants; un temps de contact de 1 h, rapport boue/lixiviant : 4g/20 ml et des grains de diamètres de 0,4 mm. Les mélanges de lixivants à base d'acide nitrique et acide chlorhydrique ont donné des suspensions difficilement décantables. L'effet de la température a également été recherché et il s'est avéré que le taux d'extraction du chrome augmente avec la température, il approche de 0,40 g/ml lorsque la température opératoire est de 45°C. L'énergie d'activation de l'extraction est de $1,23 \cdot 10^4 \text{ J/mole K}$. La lixiviation alcaline a été réalisée en utilisant la méthode d'analyse du centre d'expertise en analyse environnementale. Cependant, au lieu de suivre le protocole opératoire tel qu'il est notifié, les paramètres ont été variés de la même façon que pour la lixiviation acide. La solution extractive utilisée est un mélange ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Les résultats obtenus montrent qu'un taux maximal de chrome trivalent est extrait lorsque la boue et la solution extractive sont mis en contact pendant une heure sous agitation continue, un rapport de 4 g de boue pour 20 ml de solution extractive et un diamètre moyen des grains de 0,4 mm.

La lixiviation à l'eau et la lixiviation par les pluies acides ont été entreprises et nous avons trouvé, contre toute attente, que des concentrations à l'état de traces peuvent être drainées de la boue vers le milieu extérieur. Ce qui suggère qu'un stockage inadéquat de la boue (stockage en plein air au lieu d'un stockage dans des containers étanches à l'abri des précipitations) provoquera le lessivage du chrome à partir des boues. Nous avons également établi un protocole pour la mise en évidence de la présence de chrome hexavalent dans la boue. La lixiviation alcaline

suivie par une lixiviation acide a permis de montrer que la quantité de chrome trivalent extrait est inférieure à la quantité de chrome dosé lors de la lixiviation acide seule. Ceci pointe du doigt un probable dysfonctionnement lors de l'opération de neutralisation-précipitation des effluents liquides permettant la conversion du chrome trivalent en hexavalent.

La caractérisation chimique a permis de déterminer la teneur des métaux ;Cr, Na, Ca, Ni et Fe présents dans la boue à travers leur dosage par spectroscopie d'absorption atomique. La présence de ces métaux dans la boue est le résultat du procédé industriel suivi.

La valorisation de la boue a été conduite via deux voies; l'utilisation de la boue comme support d'adsorption, d'une part, ou employer le lixiviat obtenu pour des dépôts de chrome sur des plaques en cuivre, d'autre part.

Il a été montré que l'adsorption du chrome hexavalent est possible sur la boue. En plus, l'adsorption est optimale et atteint 83 % si la boue est mise en contact avec le Cr^{6+} pendant 18 à 20 mn. De plus, la boue tamisée donne un bien meilleur taux d'adsorption que la boue grossière.

Le model d'adsorption de Langmuir a parfaitement décrit la nature du phénomène d'adsorption du chrome hexavalent sur la boue en régime mono moléculaire dans l'intervalle de température étudié.

L'utilisation des lixiviats obtenus préalablement pour le dépôt de chrome a été tenté sur des plaques en cuivre préalablement nettoyées selon un protocole bien déterminé. Les résultats montrent qu'une masse de 1,5 mg a été déposée. Cependant, le dépôt a été parfois mat et d'autres brûlé. La comparaison avec le dépôt obtenu à partir du bain de référence suggère que la composition du lixiviat est à l'origine de ces dépôts. La présence d'autres cations métalliques dans le lixiviat qui a servi de bain d'électrodéposition peut être à l'origine de ces résultats.

L'ensemble de ces résultats a permis de dégager les caractéristiques de la boue issue des procédés d'électrodéposition et fournie par le complexe pelles et grues de Constantine. La solubilisation de la boue pour en extraire le chrome trivalent a été réalisée avec succès avec des paramètres opératoires optimaux. La valorisation de la boue par adsorption de chrome hexavalent a donné de bons résultats alors que l'électrodéposition du chrome à partir du bain de lixiviat de boue n'a pas été très concluante et mérite plus de recherche afin d'améliorer les dépôts.

L'ensemble de ces résultats a permis de dégager les caractéristiques de la boue issue des procédés d'électrodéposition et fournie par le complexe pelles et grues de Constantine. La solubilisation de la boue pour en extraire le chrome trivalent a été réalisée avec succès avec des paramètres opératoires optimaux. La valorisation de la boue par adsorption de chrome hexavalent a donné de bons résultats alors que l'électrodéposition du chrome à partir du bain de lixiviat de boue n'a pas été très concluante et mérite plus de recherche afin d'améliorer les dépôts.

8. Références bibliographiques

[1] Benaben P, Techniques de l'ingénieur (le chromage), M1615

[2] Documentation du complexe (SOFAME ex C.P.G. de Constantine).

[3] Erdemand M, Tumen F, A Study on Dissolution Properties of the Sludges from Cr(VI) Reduction–Precipitation Processes, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH

Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering Vol. A39, No. 1, pp. 253–267, 2004

[4] Świerk K, Bielicka A, Bojanowska I, Maćkiewicz Z, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 3 (2007), 447-451, Investigation of Heavy Metals Leaching from Industrial Wastewater Sludge.

[5] Shen S B., Tayagi R D, Blais J F, Extraction of Cr (III) and other metals from tannery sludge by mineral acids, Taylor francis online, V 22, 2011.

[6] Jeffery G H, Basset J, Mendham J, Denny R.C, Quantitative chemical analysis (VOGEL en anglais), google books.

[7] Protocole de TP de l'université 8 mai 1945 de Guelma.

[8] Lespagnol G, thèse de doctorat ; Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, 2003

[9] Chen M and Ma L Q, Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 65:491–499 (2001).

[10] Détermination du chrome hexavalent : méthode colorimétrique, MA. 200 – CrHex 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 10 p.

[11] Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 17p.

[12] Jeffery G H, Basset J, Mendham J, Denny R C, Quantitative chemical analysis (VOGEL en anglais), google books.

[13] Rachid Abdou Zerhouni. Flore algale des eaux usées de la ville de Fès et étude de la capacité de certaines espèces à éliminer la charge azotée, phosphatée et quelques métaux lourds (Chrome et Cadmium). Thèse de doctorat.

[14] BENHADJI A, mémoire de magistère ; élimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique, février 2008.

[15] Abreu M A, Toffoli S M, Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics, Ceramics International 35 (2009) 2225–2234.

[16] Kilic E, Font J, Puig R, Colak S, Celik D, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 456–462

[17] Talidi A, Thèse de doctorat ; Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, juin 2006.

[18] Qian G, Yang X, Dong S, Zhou J, Sun Y, Xu Y, Liu Q, IR Stabilization of chromium-bearing electroplating sludge with MSWI fly ash-based Friedel matrices.

[19] Teresa P, Torres N, Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, JHazmat B128 (2006), 39–43.

[20] Gaber S.E, Rizk M S, Yehia M M, Extraction of certain heavy metals from sewage sludge using different types of acids, Biokemistrie, V 23, Nigeria.2011.

[21] Oliveira P C, Rosa M C, Gonçalves L, Nogueira A, Acid leaching of leather tanning sludges, Matéria science forum , V 758- 762, June 2008.

[22] Thème de magistère ; Etude de l'effet de différents paramètres physico-chimique d'électrolyse en vue de la préparation de revêt électrolytique de chrome à partir des bains de chrome trivalent. Présentée par Mr. Derabla T.

[23] Perrin L, Bourgois J, Piégeage du Cr^{6+} par les boues d'hydroxydes métalliques, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte.

Deuxième partie

CHROMAGE ELECTROLYTIQUE

Sommaire

1. Problématique
2. Etude bibliographique
 - 2.1. Notions générales
 - 2.1.1. Équilibre électrochimique
 - 2.1.2. Mécanisme d'électrodéposition
 - 2.1.3. Constitution des bains de chromage
 - 2.1.4. Paramètres de l'électrodéposition
 - a. *La température*
 - b. *La densité de courant*
 - c. *Effet de l'Agitation*
 - d. *Nature et concentration de l'électrolyte*
 - e. *Influence des additifs*
 - 2.1.5. Complexes du chrome trivalent
3. Matériels et méthodes
 - 3.1. Montages
 - 3.1.1. *Electrodéposition de cuivre*
 - 3.1.2. *Electrodéposition du chrome*
 - a. *Bain de chrome hexavalent*
 - b. *Bains de chrome trivalent*
 - 3.2. Méthode de caractérisation
 - 3.2.1. *Microscopie optique*
 - 3.2.2. *La microdureté*
 - 3.2.3. *Conductimétrie*
 - 3.2.4. *Mesure du pH*
 - 3.2.5. *Colorimétrie*
 - 3.2.6. *Tests de corrosion électrochimiques*
4. Résultats et discussions
 - 4.1. Résultats obtenus avec le bain 1 (avec AlCl_3)
 - 4.1.1. *Influence de la température*
 - 4.1.2. *Influence de l'intensité de courant*
 - 4.1.3. *Influence du pH*
 - 4.1.4. *Influence de la distance entre les électrodes*
 - 4.1.5. *Influence du temps d'électrolyse*
 - 4.1.6. *Influence de l'agitation du bain*
 - 4.2. Résultats obtenus avec le bain 2, 3, 4 (avec AlCl_3 et PEG)
 - 4.2.1. *Résultats de dépôts du chrome à partir du bain 2A sans PEG*
 - 4.2.2. *Résultats de dépôts du chrome à partir du bain 2B (avec PEG 0,3mmol/l)*
 - 4.2.3. *Résultats de dépôts du chrome à partir du bain 2C avec PEG (0,15mmol/l)*
 - 4.2.4. *Comparaison des dépôts obtenus à partir des 3 bains avec celui du cuivre*
 - 4.3. Résultats obtenus avec le bain 3 (avec $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)
 - 4.4. Etude cinétique des mécanismes réactionnels

4.5. Tests de corrosion électrochimiques

- a. Tests de corrosion électrochimiques (du bain $AlCl_3$)
- b. Teste de la corrosion électrochimiques (du bain avec $Al_2(SO_4)_3$)

5. Conclusion

6. références

1- Problématique

Les bains d'électrolyse contenant le chrome hexavalent dans le domaine de traitement de surface utilisés actuellement, présentent des effets écotoxique avec une cancérogénicité intenses envers la santé humaine. La substitution du chrome hexavalent par le chrome trivalent est due à sa faible toxicité et au faible cout énergétique. Les raisons qui peuvent expliquer le peu de succès du dépôt de chrome à partir de chrome trivalent, en plus de :

- La stabilité des complexes du chrome trivalent étant très grande, la réduction à l'état métallique est plus difficile ;
- La sensibilité du bain de chrome trivalent aux contaminants;
- La limitation de l'épaisseur de dépôt et le problème de fissuration.

2- Etude bibliographique (Synthèse et recommandations)

L'étude bibliographique concernant le chromage à partir du chrome hexavalent et trivalent s'est focalisée sur les points suivants :

- Le mécanisme de l'électrodéposition du chrome.
- L'influence des différents constituants des bains (Sels de chromes utilisés, sels conducteurs, tampons, complexant, tensioactifs et agents mouillants).
- L'effet des différents facteurs (Concentration des constituants, température, densité de courant, tension, pH, la distance entre les électrodes, temps d'électrodéposition, agitation, etc.).
- Influence du phénomène de complexation sur le chromage

2.1. Notions générales

2.1.1. Équilibre électrochimique : Pour un système électrochimique constitué d'une électrode inattaquable (métal) en contact avec un électrolyte contenant un système redox susceptible de permettre le transfert de charge à l'interface selon : $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

Dès que le contact est établi entre l'électrode, l'ensemble de l'espèce présentée en solution tend à se mettre à l'équilibre. Dans cette situation, la tendance de l'oxydation ou du réducteur à se réduire et s'oxyder à l'interface. Lorsque le transfert d'électron dans le sens électrode-solution est compensé par le transfert en sens opposé, on atteint l'état d'équilibre.

Le potentiel d'équilibre est donné par l'équation de NERNST $E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[red]}$

2.1.2. Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel métallique, il est envisageable [8] à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électro-cristallisation peut être décrit en deux étapes :

a. Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la surface jusqu'à l'interface métal-solution, trois facteurs conjugués déterminent ce phénomène:

- La migration des ions sous l'effet du champ électrique résultant de la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.

- La diffusion liée au mouvement d'espèce due au gradient de concentration au voisinage de l'interface électrode-solution tendant à compenser la concentration de matière à l'électrode.
- La convection de la solution (agitation mécanique, thermique. . .).

b. Le transfert de charge

Selon les théories actuelles, la formation des dépôts métalliques est basée sur :

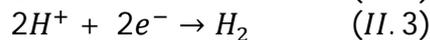
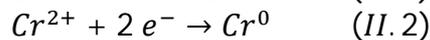
- Déshydrations de l'ion ou perte de molécule d'eau de solvatation.
- Neutralisation de l'espèce ionique par un ou plusieurs électrons en un métal: $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$
- Fixation de l'atome sur centre actif de la cathode.

La formation cristalline d'un dépôt cathodique est le résultat de deux phénomènes :

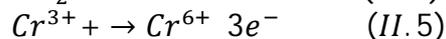
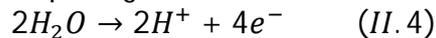
- La formation des germes.
- La croissance des germes.

Les propriétés d'un dépôt électrolytique sont intimement liées aux valeurs de la vitesse de formation et croissance des germes. Le mécanisme adopté et les réactions électrochimiques qui peuvent se dérouler aux électrodes sont les suivantes :

A la cathode : le chrome se dépose selon le mécanisme réactionnel suivant:



À l'anode : l'eau se dissocie en donnant de l'oxygène qui peut former des oxydes à la surface des électrodes qui empêchent le passage de courant.



Le chrome hexavalent formé à l'anode lors de la réaction (II.5) est un contaminant très gênant à cause de la sensibilité des bains de chrome trivalent.

Le développement des bains de chrome trivalent s'avère difficile à cause de :

- La sensibilité du bain de chrome (III) aux différents contaminants tels que Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Fe^{2+} ,
- La limitation de l'épaisseur des dépôts,
- Le fort dégagement d'hydrogène gazeux à la surface de la cathode,
- L'augmentation du pH près de la cathode,
- La présence des microfissures.

Le développement d'un procédé industriel de dépôt épais de chrome à partir de chrome trivalent et l'établissement de nouvelles formulations des bains électrolytiques sont des objectifs prioritaires tracés par les chercheurs du domaine de traitement de surface et de la galvanoplastie.

2.1.3. Constitution des bains de chromage

Les bains électrolytiques utilisés contiennent principalement un sel de chrome trivalent sous forme de chlorures de chrome, sulfates de chrome ou les deux sels à la fois pour avoir un dépôt de chrome simple d'une part, ou additionné d'un ou plusieurs sels contenant des ions métalliques (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} , Al^{3+} , etc.) ou des sels renfermant des éléments simples (P, N) pour avoir un alliage de chrome, d'autre part. Généralement, les bains de chromage électrolytique à partir de chlorure de sulfate de chrome trivalents [18-24] ou un mélange de chlorure et sulfate sont constitués de :

- L'acide borique comme agent tampon [9-15].

- Comme électrolytes support du KCl [3, 6, 10], NH₄Cl [1,15, 19], Na₂SO₄ [1,18], (NaCl - NH₄Cl) [9], (NaCl-NH₄Cl-NH₄Br) [3, 6, 10] (Na₂SO₄ - Al₂(SO₄)₃) [1, 2, 7,21]
- Comme agent complexant (les formiates (HCOO⁻)) [3,4, 6, 10,15] l'acide malonique [2] la glycine et le diméthyl formamide (DMF)[1] ou une combinaison de formiates-urée [16],formiates-acétate [3] et formiates- citrates [1, 17]. Formiates - urée [7, 21, 23], Formiates - oxalate [18] etc.
- Comme agents mouillants (en petite quantité de l'ordre de milli moles) le dodécyl sulfate de sodium (DSS) [3, 6], le surfactant non ionique (SAS) [17] et le polyéthylène glycol (PEG) [1].
- Les bains de chlorure fonctionnent dans des conditions de température de 20 à 30 °C, un pH de 1 à 2 et une densité de courant de 30 A/dm², à l'exception de Z. Zeng et al. [4] qui ont manipulés à une température de 20°C, un pH de 0,5 et une densité de courant de 60 A/dm².
- Les bains de sulfate La température du bain est de 30 à 35 °C, Un pH du bain est de 1,5 et une densité de courant de 30 à 40 A/dm². Pour des températures plus élevés 50 °C, un pH de 2 et une densité de courant de 20 à 30 A/dm², l'hydrazine et l'hydroxylaminophosphate sont utilisées pour réduire les hydrures formés dans le dépôt de chrome [21].
- Les molécules de polyéthylène glycol (PEG) sont utilisées pour améliorer la qualité du dépôt de chrome [19,20] dans ces conditions ; un pH de 2,5, une densité de courant de 10 A/dm² et une température de 30 °C.
- Deux modes de courant sont utilisés ; continu et pulsé.
- Les bains d'alliages sont constitués principalement d'un sel de chrome trivalent en chlorures ou en sulfates et un sel ou un mélange de sels renfermant les éléments (Ni, Cu, Al, Co, Fe, Mo, C, P, N, etc.) pour avoir un alliage binaire [11, 12, 14, 16, 23, 5], ternaire [26] ou quaternaire [15].
- C.A. Huang et al. [10, 12, 13, 12] ont ajouté du chlorure de nickel (II) à différentes concentrations 0,2M [11], 0,4 M [14] en appliquant deux techniques pour l'obtention d'un alliage de Cr-Ni; le dépôt obtenu lors de l'électrodéposition par courant continu est d'épaisseur 50 µm, traité par recuit à 700 °C pendant 30 minutes possède une dureté de l'ordre de 1150 HV et une bonne résistance à la corrosion [21].
- R. Giovanardi et G. Orlando [17], eux aussi ont préparé un dépôt d'alliage binaire de Cr-Ni à partir de deux bains renfermant les chlorures de chrome et de nickel (CrCl₃, NiCl₂), citrate de sodium (Na₃C₆H₅O₇x11 H₂O) et l'acide formique (HCOOH) comme complexants et d'un agent mouillant (surfactant non ionique (SAS)). Ils ont utilisé le bromure de sodium (NaBr) et l'acide borique (H₃BO₃) comme électrolyte support et agent tampon respectivement. Dans le premier bain, tandis que dans le deuxième ils ont remplacés l'acide borique par le sulfate d'aluminium et le chlorure d'ammonium (Al₂(SO₄)₃x18H₂O et NH₄Cl).
- S. Surviliené et al. [23], ont obtenu un dépôt d'alliage de chrome-cobalt (Cr-Co) à partir d'un bain composé de sulfate de chrome et chlorure de cobalt (Cr₂(SO₄)₃ 6H₂O et CoCl₂), le sulfate de sodium et d'aluminium ainsi que le fluorure de sodium (Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃x18H₂O et NaF) sont des sels conducteurs, les formiates – urée et l'acide borique HCOO⁻-(NH₂)₂CO et H₃BO₃) constituent les agents complexants et l'agent tampon respectivement. Ce bain fonctionne dans des conditions de température de 50

- °C, un pH de 2, une densité de courant de 20 à 30 A/dm² avec l'utilisation de cuivre comme cathode.
- H. Adelhani et M. R. Arshadi [26] ont préparé un alliage ternaire Fe-Ni-Cr par les deux modes de courant ; direct et pulsé. Le bain est composé de chlorures des métaux déposés sur le cuivre (CrCl₃ 6H₂O; NiCl₂ 6H₂O; FeCl₂ 4H₂O), le citrate trisodique (Na₃C₆H₅O₇·11 H₂O) et le chlorure d'aluminium (AlCl₃). L'électrodéposition eu lieu à une température de 30 °C, un pH de 0,3, une densité de courant i de 5 à 15 A/dm² et l'acier inoxydable comme anode
 - L'alliage quaternaire Fe-Cr-Ni-Mo préparé par A.G. Dolati et al. [15], à partir d'un bain renfermant les chlorures de (Cr, Ni, Fe) et le molybdate de sodium constituent les ions métalliques à déposer sur le cuivre, NH₄Cl et KBr sont des électrolytes supports, l'acide borique est un agent tampon, l'acide glycolique et le citrate trisodique sont des agents complexants. Le dépôt est obtenu dans une cellule à compartiments séparés par une membrane en céramique avec l'utilisation du graphite comme anode. Le bain fonctionne à une température de 25 °C, un pH de 2 et une densité de courant de 10 à 30 A/dm².
 - Les bains [1, 2, 22] se servent de phosphites Na₂H₂PO₂ comme un agent réducteur et source de phosphore qui sera inséré dans le dépôt de chrome pour le confère des qualités de protection de la surface contre corrosion et l'oxydation à des températures élevées [2].
 - Z. Zeng et al. [5] ont pu déposer des alliages de Cr-C de 50 µm d'épaisseur qui sont devenus durs après un traitement thermique par recuit à différentes températures 200 et 600 °C. Ces dépôts possèdent une meilleure résistance à la corrosion.

2.1.4. Paramètres de l'électrodéposition

Les différents paramètres [9] étudiés sont :

- a. **La température** : L'intérêt principal d'une élévation de la température est :
 - l'augmentation de la vitesse de formation de dépôt.
 - l'augmentation de la densité du courant.
- b. **La densité de courant** : Si la densité de courant croît, un effet favorable peut être constaté au début : la vitesse de formation des germes augmente sans modification de la vitesse de croissance. En effet, par une accélération de l'électrolyse, il est possible d'obtenir une augmentation de la vitesse de diffusion des ions. La densité de courant est influencée par plusieurs facteurs tels que : La température, l'agitation, la conductivité du milieu, la géométrie du système, la cinétique de la réaction électrochimique et le dégagement de l'hydrogène.
- c. **Effet de l'Agitation** : Au cours de l'électrolyse, la concentration de l'électrolyte au niveau de la cathode diminue. Il est nécessaire de maintenir une certaine agitation pour uniformiser les concentrations afin d'obtenir un dépôt continu et régulier. En outre, cela facilite la diffusion des ions et s'oppose à l'épuisement de la couche de diffusion.
- d. **Nature et concentration de l'électrolyte** : L'utilisation de sel complexe donne des dépôts très cohérents et qui adhèrent bien au métal. L'expérience a montré que l'électrolyse de sel complexe donne des dépôts de meilleure qualité que ceux obtenus à partir des sels simples.

En général, une augmentation de concentration conduit à une meilleure micro cristallisation, tandis qu'une diminution de celle-ci donne des dépôts incohérents. En effet, si la concentration augmente, le nombre des ions devient plus grand, la vitesse de leur

décharge croit et cela favorise le dépôt des grains fins. Par exemple, il est possible d'obtenir des dépôts compacts d'étain en utilisant des solutions très concentrées de chlorure stanneux, bien que ce métal donne en général des dépôts à gros grains. Néanmoins, lorsque la concentration dépasse une limite déterminée, les germes ne peuvent grossir et le dépôt devient pulvérulent.

e. Influence des additifs

Les sels conducteurs : sont des composés ioniques fortement dissociés, qui ne participent pas aux réactions qui se déroulent à la surface des électrodes. Ils ont pour rôle d'élever la conductivité de la solution, donc augmenter la mobilité des ions présents dans le milieu qui influe sur le pouvoir de répartition et le pouvoir couvrant du dépôt.

Les sels tampons : permettent de maintenir le pH constant du bain et surtout dans le film cathodique. Sans ces composés la réduction des protons H^+ est très favorisée par l'augmentation de la densité de courant et de l'acidité du bain, ce qui se traduit par une élévation du pH dans le film cathodique et à la formation d'hydroxyde.

Les bains de chromage utilisent différents types de sels de chromes :

2.1.5. Phénomène de complexation du chrome trivalent

Le chrome est un métal situé dans la première série des métaux de transition, à la 6^{ème} colonne. À son état d'oxydation (+III), il possède trois électrons célibataires (configuration $3d^3$) et est généralement entouré de six ligands, ce qui lui confère une géométrie de type octaédrique [27].

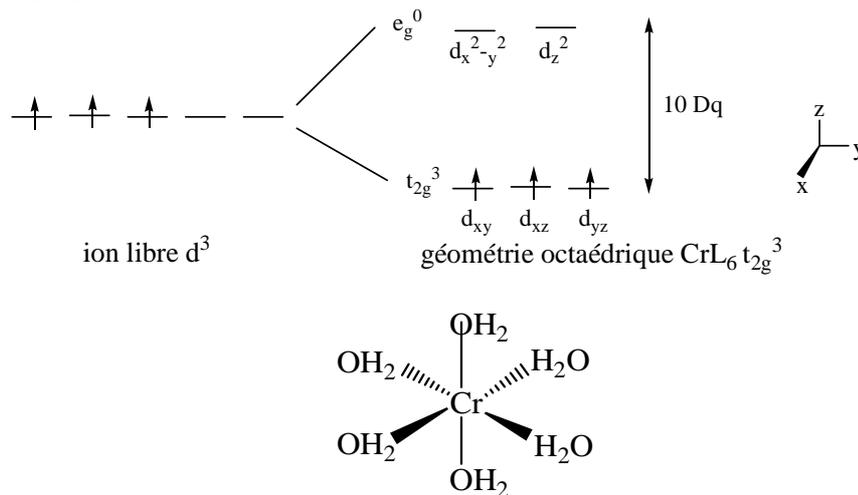


Figure1: Répartition des électrons dans les orbitales d'un complexe d^3 en géométrie octaédrique

Le Cr(III) est connu pour être un ion inerte: ses trois électrons 3d étant situés dans des orbitales non-liantes, les liaisons de coordination avec les ligands sont fortes et donc difficiles à casser lors d'un mécanisme dissociatif. D'autre part, la densité électronique est située dans des orbitales pointant entre les ligands (d_{xy} , d_{xz} et d_{yz}), ce qui défavorise, du point de vue électrostatique, l'approche d'autre réactif lors d'un mécanisme associatif. Dans la synthèse de complexe avec différent ligand sur les deux métaux, cette propriété est mise à profit et évite l'échange des ligands ou l'isomérisation.

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes : $[Cr(H_2O)_6]^{3+} \Rightarrow [Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+} \Rightarrow [Cr(OH)_2(H_2O)_4]^+ \Rightarrow [Cr(OH)_3(H_2O)_3]_{(s)}$
 dissolution $\Rightarrow [Cr(OH)_4(H_2O)_3]^- \Rightarrow [Cr(OH)_5(H_2O)]^{2-} \Rightarrow [Cr(OH)_6]^{3-}$

L'ion de chrome trivalent, avec six molécules d'eau $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, [28] de forme bipyramidale, est un des complexes de ce type les plus stables. Classiquement, les complexes aqueux formés avec les métaux ont une cinétique d'échange rapide entre une molécule d'eau de la sphère de coordination et de la solution. Cet échange est beaucoup plus lent pour les complexes du chrome. Au fur et à mesure de l'augmentation de pH se produisent d'une part des réactions complexes (olation, oxolation, polymérisation) qui conduisent à la formation de composés très complexes, dont certains sont des molécules de grosses tailles, d'autre part la formation de colloïdes et de précipités d'hydroxydes.

Dans le cas de l'électrodéposition du chrome à partir de chrome trivalent, la présence de ces composés et la stabilité du complexe $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ font que la réaction de réduction cathodique du chrome trivalent en chrome métallique qui est fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent, ajouté au fait que la cinétique des réactions inverses à la polymérisation, oxolation et dation est très lente, mettent en évidence la difficulté d'obtenir des dépôts de chrome dans de bonnes conditions[29].

Le potentiel négatif de la réduction de Cr(III) en Cr(0) entraîne un dégagement important d'hydrogène à la cathode qui induit localement une élévation du pH, pour obtenir des dépôts de chrome à partir de solution de chrome trivalent, il est nécessaire :

- D'éviter, la formation du complexe aqueux hexacoordonné ;
- D'utiliser un agent tampon très actif pour permettre le maintien du pH (à proximité de la cathode) dans des valeurs évitant que la cinétique de formation des composés stables, décrits précédemment, soit trop rapide ;
- L'utilisation des solvants organiques tels que la diméthylformamide, ce qui diminue le risque de formation des complexes aqueux ;
- D'ajouter un agent complexant qui donne des composés avec le chrome trivalent suffisamment forts pour résister le plus possible aux réactions précitées mais permettant, quand même, une réaction de réduction électrochimique dans des domaines compatibles avec une utilisation ;
- De choisir un milieu permettant d'éviter le plus possible la formation anodique de chrome hexavalent par oxydation du chrome trivalent ;
- D'introduire un surfactant pour améliorer les conditions de dépôt.

2.1.5. Complexes du chrome trivalent :

Le chrome trivalent forme de nombreux complexes de coordination, souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome (III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement.

- Les formes ionique; donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s), c'est à dire la concentration de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ aux pH naturels, est connue pour être très faible. Certains composés, notamment les composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent. La spéciation du chrome (VI) et (III) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou dans des complexes avec les ligands organiques.

Si la réduction du chrome hexavalent est possible dans l'environnement dans les conditions réductrices rencontrées dans de nombreux milieux peu oxygénés, l'oxydation du chrome(III) est moins courante car elle exige la présence d'un couple de potentiel redox plus élevé que

celui du couple Cr (VI)/Cr(III).

Il existe actuellement en fonctionnement industriel des bains de chromage décoratif au moyen de solution de chrome trivalent.

Pour permettre le dépôt de chrome à partir de sels de chrome trivalent, il est nécessaire de réaliser un complexe suffisamment stable pour empêcher sa transformation en complexe aqueux hexacoordonné, mais qui puisse être facilement réduit électro-chimiquement à la cathode.

a. **Complexant formiate** : C'est le cas des complexes formés avec les ions formiates (ou acétates), et ce type de solution est actuellement utilisé pour les dépôts de chrome décoratif.

L'avantage est de permettre d'obtenir des dépôts sur une large gamme de densité de courant sans avoir de risque de brûlures, en particulier aux fortes densités de courant. Pour éviter la formation de chrome hexavalent à l'anode, il est nécessaire d'avoir une séparation des compartiments anodiques et cathodiques.

b. **Complexant type thiocyanate** : On peut aussi former des complexes de stabilité permettant un bon fonctionnement de ces solutions de chrome trivalent à partir d'ions thiocyanates, dithiocyanates, thiosulfates ou avec la thiourée.

3. Matériels et méthodes

3.1. Montages

Plusieurs montages ont été réalisés, pour faire le dépôt du cuivre sur le substrat, le chromage à partir du chrome hexavalent et trivalent pour permettre de faire les dépôts et le suivi des différents paramètres expérimentaux (i, DDP, pH, T, etc.) avec les électrodes appropriées.

3.1.1. Dépôt de cuivre

L'électrolyse est effectuée sur une pièce de cuivre ordinaire de dimension (3cm × 1cm) dans un bécher contenant 50 ml de la solution électrolytique. Les deux électrodes sont immergées dans le bain, la cathode (pièce en cuivre) est reliée à la borne négative d'une source de courant électrique et l'anode (une tige en cuivre pur) est reliée à la borne positive de cette même source.

Les Conditions opératoires :

- Température : ambiante 20°C.
- Tension : 0,2V.
- Intensité du courant : 0,04 A.
- Temps : 3 minutes.
- La distance entre les électrodes : 0,3 à 0,9 cm.
- Générateur de courant continu,
- Plaque chauffante.
- Anode en cuivre

Bain de cuivre :

Le bain de cuivrage est constitué de :

N°	Constituant	Formule	Concentration
1	Sulfate de cuivre	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	281,25g/l
2	Acide sulfurique (98%)	H_2SO_4	27,00g/l

3.1.2. Electrodeposition du chrome

Le montage utilisé pour le dépôt du chrome est constitué de :

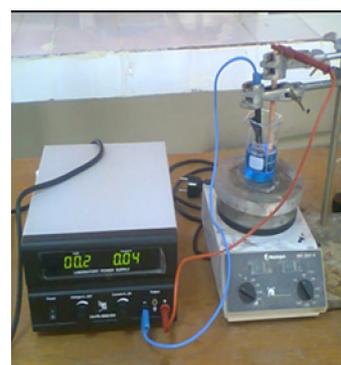


Figure 2 : Montage d'électrodéposition de cuivre



- Générateur de courant continu;
- Plaque chauffante;
- Électrolyte;
- Pièce en cuivre (cathode);
- Anode en graphite ;
- Thermocouple ;
- Bain marie.

a. Bain de chrome hexavalent

N°	Constituant	Formule	Concentration
1	Acide chromique	CrO ₃	250 g/l
2	Acide sulfurique (96%)	H ₂ SO ₄	2,5 g/l

b. Bains de chrome trivalent

Plusieurs bains ont été utilisés pour les dépôts [12].

Bains 1 et 2 utilisant le chlorure d'aluminium trivalent sans et avec un agent mouillants (PEG)

N°	Constituant	Formule	Bain 1	Bain 2A	Bain 2B	Bain 2C
			Gr/l	Concentration (mol.l ⁻¹)		
1	Chlorure de chrome trivalent	CrCl ₃ 6H ₂ O	160	0,6	0,6	0,6
2	Chlorure de sodium	NaCl	29,2	0,5	0,5	0,5
3	Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	26,7	0,5	0,5	0,5
4	Acide borique	H ₃ BO ₃	30	0,5	0,5	0,5
5	Acide formique	HCOOH	9,2	0,2	0,2	0,2
6	Urée	(NH ₂) ₂ CO	121	2	2	2
7	Polyéthylène glycol M=6000g/mol)	PEG	/	0	0,0003	0,00015

Bain 3 utilisant les sulfates d'aluminium trivalent

N°	Constituant	Formule	Concentration mol.l ⁻¹
1	Sulfate de chrome trivalent	Cr ₂ (SO ₄)15H ₂ O	0,3
2	Acide borique	H ₃ BO ₃	0,5
3	Fluorure de sodium	NaF	0,5
4	Sulfate d'aluminium	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	0,2
5	Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	0,6
6	Acide formique	HCOOH	0,4
7	Urée	((NH ₂) ₂ CO)	0,75

3.2. Méthode de caractérisation :

3.2.1. **Microscopie optique** : Le microscope optique utilisé est de marque; « Mic 1062 », modèle; « euromex. HOLLAND » mun 1. i de quatre objectifs (4×, 10×, 40× et 100×). Ce microscope possède un pouvoir de résolution qui permet de séparer les détails des images. Il est utilisé pour examiner la structure et l'état de surface d'un métal ou d'un alliage.

3.2.2. **La microdureté** : Les tests de microdureté ont été réalisés avec le microduromètre digital, en utilisant une charge dont le poids peut être 100, 200 ou 300 g appliquée sur une surface d'une pièce revêtue en cuivre ou en chrome, maintenue pendant 15 secondes. La valeur de microdureté adoptée est la moyenne de trois (03) à cinq (05) mesures effectuées sur des différents points de la surface du dépôt étudié, elle est prise en (HV) (Hardness Vickers).

3.2.3. **Conductimétrie** : La conductivité molaire des espèces solides dans des solvants à température ambiante évaluée par conductimétrie nous permet de déterminer le

phénomène de la formation des complexes. Les mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type HANNA EC 215 préalablement étalonné par une solution de KCl saturée. La valeur mesurée de la conductivité spécifique σ est exprimée en S/cm.

3.2.4. **Mesure du pH :** Le pH-mètre mesure l'acidité, l'alcalinité ou la neutralité d'une solution aqueuse, exprimée par le logarithme (base 10) de l'inverse de la concentration de la solution en ions hydrogène (H^+) exprimé en mol/l.



Figure4 : Microscope optique

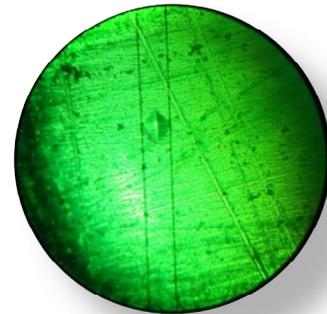


Figure5 (a) microduromètre (b) une empreinte.

3.2.5. **Colorimétrie :** Un faisceau lumineux traversant la cuve qui contient l'échantillon du colorimètre est en partie absorbé. Cette absorption entraîne une diminution de l'intensité du faisceau transmis.

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl$$

L'absorbance d'une solution peut se mesurer à l'aide d'un appareil appelé colorimètre de type (Jenway instruments 6030).

3.2.6. **Tests de corrosion électrochimiques :** Les tests de corrosion sont effectués dans une cellule trois électrodes. Les échantillons à tester comprennent les dépôts de cuivre et de chrome. Ces échantillons sont utilisés comme électrodes de travail, le platine et l'électrode au calomel saturée (ECS) comme contre électrode et électrode de référence respectivement. Les électrodes sont reliées à l'impédance mètre, pilotée par un logiciel (Versastudio).

Le montage de test de corrosion est composée de :

- Impédance mètre.
- Micro-ordinateur muni d'un logiciel de pilotage.
- Cellule électrochimique.

Procédure électrochimique :

Les tests de corrosion sont effectués sur les dépôts de chrome. Ces tests ont été réalisés dans deux solutions différentes ; NaCl à 3,5 % et H₂SO₄ à 0,5 M à température ambiante avec une vitesse de balayage de 2 mV s⁻¹.



Figure6 : Montage de test de corrosion

4. Résultats et discussions

4.1. Résultats obtenus avec le bain 1 (avec AlCl_3)

4.1.1. Influence de la température

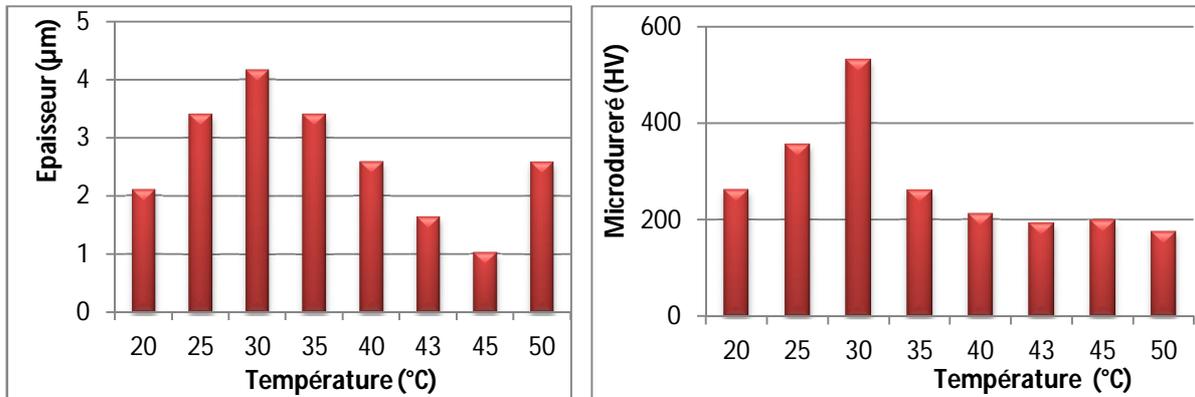


Figure 7 : Influence de la température sur l'épaisseur et sur la microdureté de dépôts. L'épaisseur est supérieure à $3,4 \mu\text{m}$ dans l'intervalle de température 25 à $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$; Cependant l'épaisseur diminue en dehors de cet intervalle. La microdureté atteint une valeur maximale (531 HV) à $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Un comportement similaire est observé [7] à partir d'un bain de sulfate de chrome trivalent.

4.1.2. Influence de l'intensité de courant

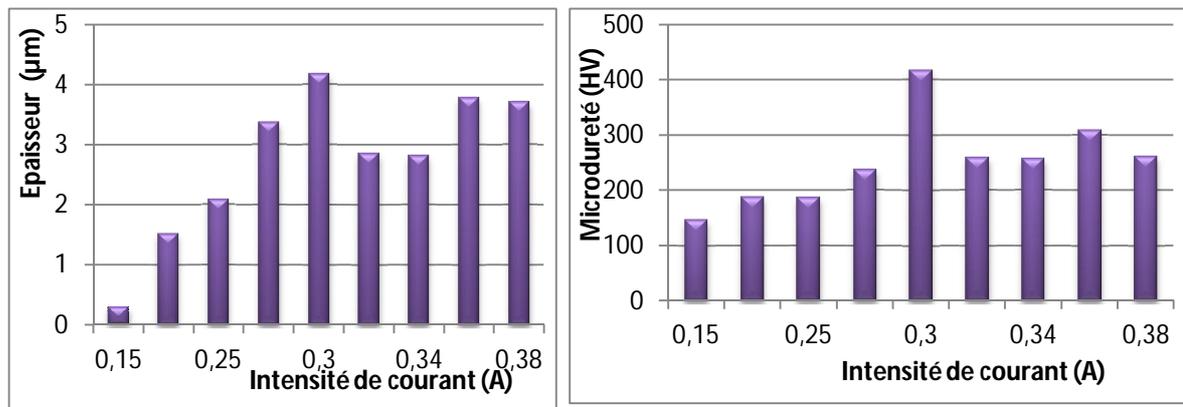


Figure 8 : Influence de l'intensité de courant sur l'épaisseur et sur la microdureté de dépôts

L'épaisseur de la couche de chrome obtenue augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant. Ensuite l'influence de la densité de courant diminue au delà de 0,3 A. L'épaisseur maximale (4 μm) est obtenue avec cette dernière valeur de courant.

4.1.3. Influence du pH

Le pH du bain joue un grand rôle dans l'électrodéposition de chrome de telle sorte qu'au delà de la zone de pH autorisée, soit on n'obtient pas le dépôt (pH très faible), soit on obtient un dépôt brûlé (pH élevé). L'épaisseur des dépôts de chrome obtenus est supérieure à 5 μm avec une microdureté les 300 HV dans l'intervalle de pH (0,44 à 1,37), par contre à un pH inférieur la faible épaisseur obtenue revient au fort dégagement de l'hydrogène gazeux au niveau de la cathode qui empêche la réduction des ions de Cr^{3+} en chrome métallique[6], à un pH élevé, on a la formation des précipités hydroxydes de chrome à la cathode qui bloque la réduction des ion de Cr^{3+} .

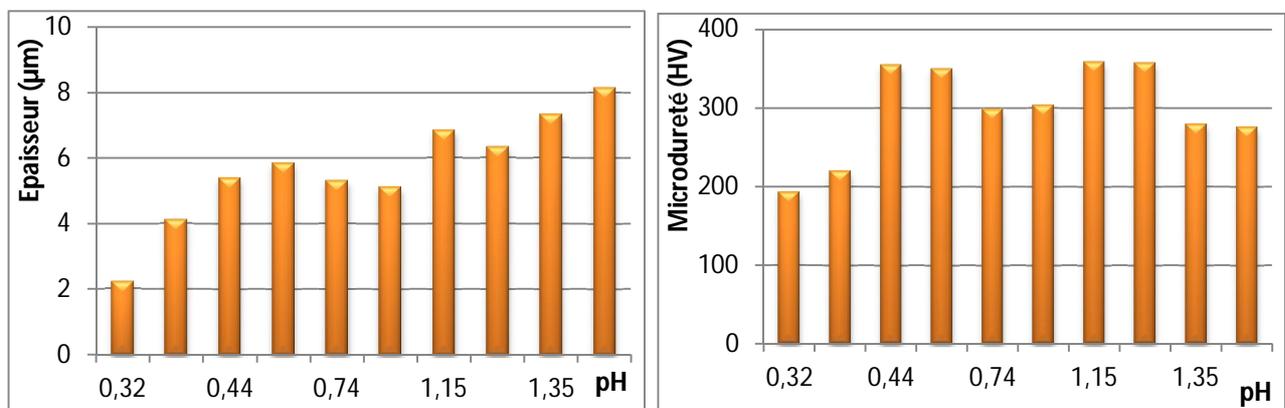


Figure9 : Influence du pH sur l'épaisseur et sur la microdureté de dépôts

4.1.4. Influence de la distance entre les électrodes

La distance optimale entre les électrodes se situe entre 0,6 et 0,8 cm.

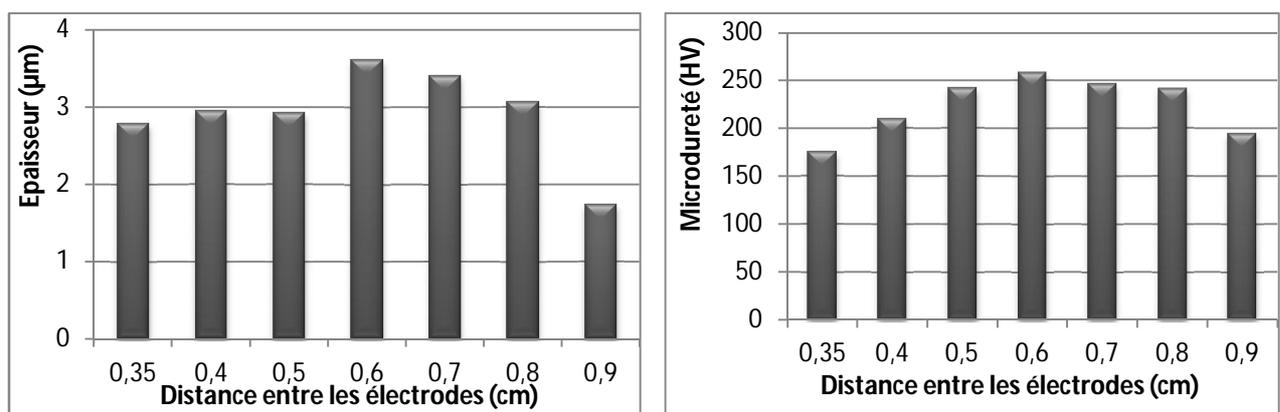


Figure10 : Influence de la distance sur l'épaisseur et sur la microdureté de dépôts

4.1.5. Influence du temps d'électrolyse

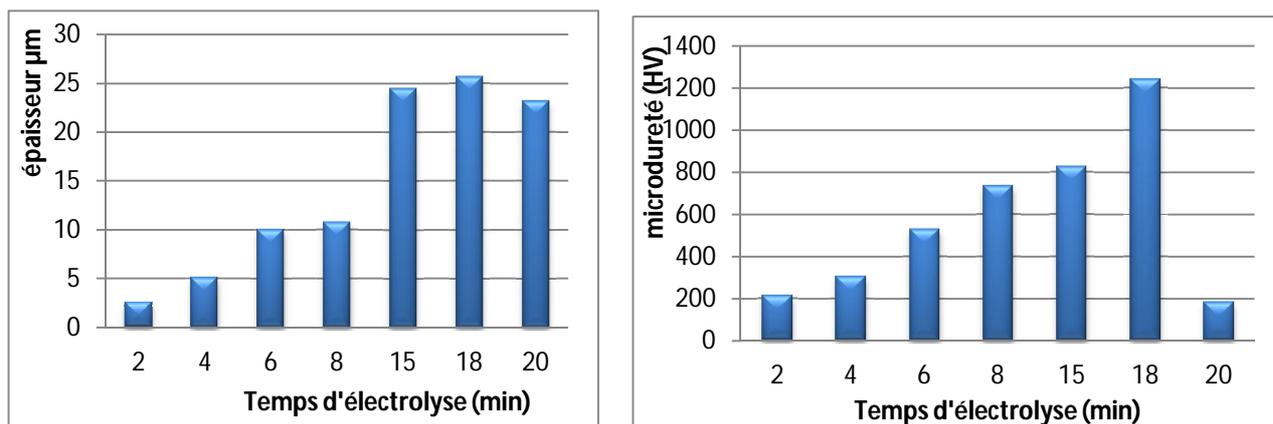


Figure11: Influence du temps sur l'épaisseur de dépôts (Gauche) et sur la microdureté (droite)

L'épaisseur de la couche de chrome augmente avec le temps jusqu'à 18 minutes d'électrolyse. Au-delà, l'épaisseur diminue et le dépôt devient brûlé. B. Li *et al.* [2] indiquent qu'au-delà de 30 minutes d'électrolyse la formation des hydroxydes est favorisée à cause de l'augmentation du pH à la surface de la cathode. Les valeurs de microdureté confirment le temps optimal pour l'obtention d'une couche de chrome avec un maximum d'épaisseur (25 μm) et un maximum de microdureté (1241 HV) est 18 minutes. Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature [6, 9] indiquent que la microdureté des dépôts de chrome issus des bains de chlorure de chrome trivalents d'une épaisseur de 20 μm est aux alentours de 730 HV.

4.1.6. Influence de l'agitation du bain

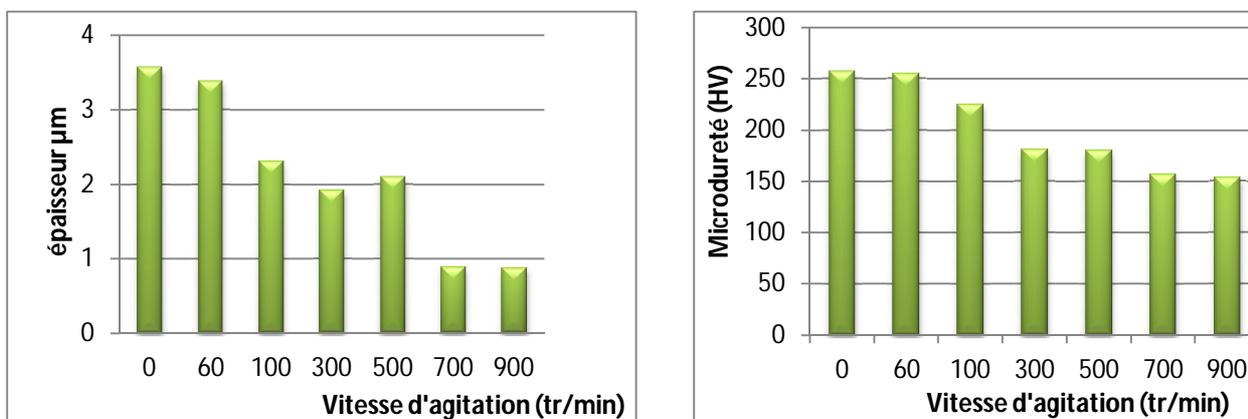


Figure12 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'épaisseur (Gauche) et sur la microdureté (droite)

L'augmentation de la vitesse d'agitation conduit à une diminution de l'épaisseur et de la microdureté, la vitesse d'agitation ne doit pas excéder 60 tr/min pour avoir des valeurs de microdureté > 250 HV.

4.2. Résultats obtenus avec le bain 2, 3, 4 (avec AlCl_3 et PEG)

L'ajout d'un agent mouillants tels que PEG à pour objectif d'améliorer la surface des dépôts.

4.2.1. Résultats de dépôts du chrome à partir du bain2A sans PEG :

N°	T°C	T min	i A	DDP (V)	pH	Epaisseur μm	Microdureté HV
1	20	2	0.2	3,3	0,56	1,53	106,07

2	30	2	0,6	5,1	0,4	1,81	125,57
3	36	2	0,3	3,9	0,6	2,08	386,73
4	30	2	0,3	4,1	0,7	2,5	397,83
5	30	2	0,3	4,1	0,7	2,92	240,97
6	38	2	0,3	4,3	0,7	3,75	410,53
7	36	2	0,2	3,8	0,6	3,82	162,00

L'augmentation de l'épaisseur des dépôts est se traduit en une augmentation de dureté, l'exception est dû à la nature des dépôts à cause de l'oxydation des composés organiques se trouvant dans le bain, ou à cause de la cinétique de réaction qui produit des dépôts poreux et du dégagement de l'hydrogène à la cathode, ce qui se traduit par une diminution de la dureté.

4.2.2. Résultats de dépôts du chrome à partir du bain 2B (avec PEG 0,3mmol/l) :

N°	T°C	t min	i(A)	DDP (V)	pH	Epaisseur (µm)	Microdureté HV
1	42	2	0,2	3,5	0,51	1.11	194,17
2	38	2	0,44	5,2	0,76	1,3	191,83
3	30	2	0,32	4,6	0,51	1,67	110,65 (brûlée)
4	40	2	0,29	3,8	0,51	2,78	371,77
5	40	2	0,45	5	0,76	2,78	247,07

L'augmentation de l'épaisseur des dépôts est se traduit généralement en une augmentation de dureté, à l'exception de l'échantillon ceci est dû à la nature des dépôts à cause de l'oxydation des composés organiques se trouvant dans le bain, ce qui est en accord avec la faible valeur de la microdureté.

4.2.3. Résultats de dépôts du chrome à partir du bain 2C avec PEG (0,15mmol/l)

a. Influence de la température :

N°	Conditions	T°C	Epaisseur (µ.m)	microdureté (HV)
1	$I = 0,33A$	20	2,36	89,65
2	$pH = 0,72$	30	2,92	192,40
3	$t = 2 \text{ min}$	35	2,64	208,75
4	$DDP=3,8V$	40	1,85	142,80
5		50	2,50	155,00

Les échantillons présentent une structure homogène et régulière sauf pour le dépôt effectué à 50°C qui présente des points noirs, ce qui peut être expliqué par la présence de dépôts de carbone qui est dû à l'oxydation des composés organiques se trouvant dans la solution (HCOOH, urée, PEG..), l'épaisseur maximale est obtenue pour une température de 30°C tandis que le résultat optimal est donné à 35°C (une plus forte dureté avec une épaisseur moindre que celui de 30°C).

b. Influence de l'intensité du courant du bain 2C :

Echantillon	Conditions	I(A)	Epaisseur (µm)	microdureté (HV)
1	$T = 35^{\circ}C$	0,2	0,97	126,6
2	$pH = 0,69$	0,3	1,94	217,4
3	$t = 2 \text{ min}$	0,1	2,22	297,5
4	$DDP=3,7V$	0,5	1,67	148,3

La variation de l'intensité ce courant montre une épaisseur et une dureté maximale du dépôt pour une valeur de $i=0,4$ A. L'aspect des échantillons montre des dépôts homogènes et réguliers sauf pour une faible intensité $i=0,2$ A qui présente une épaisseur et une dureté plus faible.

4.2.4. Comparaison des dépôts obtenus à partir des 3 bains avec celui du cuivre

Echantillon	T°C	t min	I(A)	DDP V	PH	Ep μm	Microdureté (HV)	rendement %
Cuivre	26	2	0,06	0,5	/	2,83	94,63	/
Bain 2A	35	2	0,3	4,5	0,6	2,78	156,38	51,03
Bain 2B	38	2	0,3	4,1	0,7	3,47	187,58	66,9
Bain 2C	37	2	0,33	4	0,81	3,09	412,50	41,20

Les épaisseurs des quatre bains sont proches, la microdureté des dépôts avec PEG est plus importante que celui sans PEG. Le bain 2B avec PEG présente le meilleur rendement, ce qui est en accord avec les travaux de N.V. Phuong et al, qui indiquent que les molécules de PEG diminuent le courant réducteur de l'hydrogène par rapport aux solutions sans PEG, Le PEG joue le rôle d'un agent tensioactif, il augmente la vitesse de diffusion des ions à partir de la solution vers la surface d'électrode et la libération d'ions dans la direction opposée. PEG favorise également la réaction de dépôt de Cr[30].

4.3. Résultats obtenus avec le bain 3 (avec Al₂(SO₄)₃)

Conditions	Distance entre électrodes (cm)	Épaisseur (μm)	Microdureté (HV)
I=0,3 A pH = 0,69 t = 3 min DDP=4,4V	1	3,49	207,58
	1,2	1,165	181,2
	1,3	1,28	175,22
	1,4	6,060	182,24
	1,5	201,04	272,06
	1,6	138,38	340

Des dépôts épais avec de épaisseurs supérieures à 100 μm ont été obtenus. Les tests de microdureté, effectués sur les dépôts élaborés lors de la présente étude indiquent que de la distance entre électrodes a une influence mineure sur la microdureté des dépôts.

Les valeurs de microdureté confirment l'épaisseur optimale obtenue avec une valeur maximale de microdureté (340 HV). Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature indiquent que l'épaisseur des dépôts de chrome issus des bains de sulfate de chrome trivalents est de 30 μm. Les résultats obtenus, montrent clairement que l'épaisseur de la couche de chrome déposée est influencée par la température. On constate que l'épaisseur est supérieure à 1,95 μm de température 20 et 40 °C, la microdureté est fonction de la température. Elle atteint une valeur maximale (259,06 HV) à 20 °C.

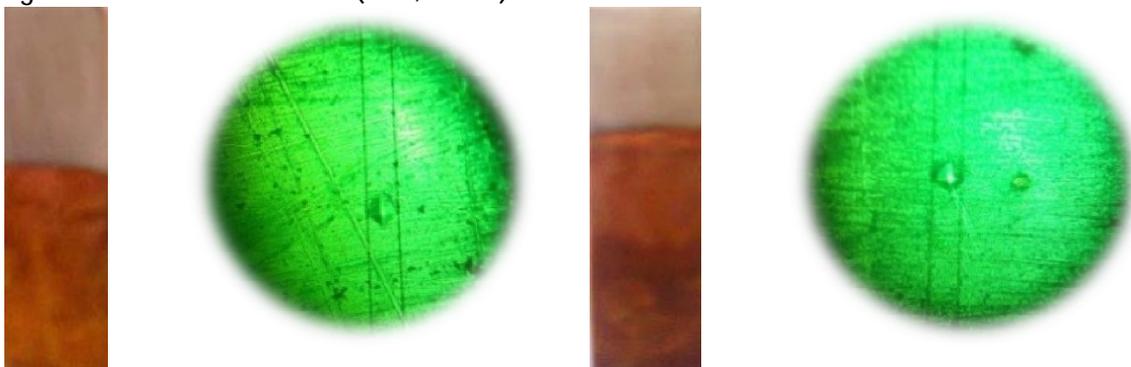


Figure13 : les photo des dépôt obtenus

4.4. Etude cinétique des mécanismes réactionnels :

Dans ce volet, nous avons suivi les comportements électrochimiques des constituants de bain électrolytique afin d'étudier la cinétique de la réduction électrochimique du chrome trivalent avec les supports et les différentes solutions en ajoutant chaque fois un constituant progressivement. En vue de voir les pics caractéristiques pour les différentes réactions rédox se déroulant, la possibilité de dégagement d'hydrogène et l'influence des additifs sur le transfert électronique.

L'application des relations théoriques relatives à la voltampérométrie cyclique permet l'estimation du nombre d'électrons échangés et de calculer le courant du pic cathodique I_{pc} ainsi que la relation entre le potentiel du pic et le potentiel de demi-pic respectivement.

L'intersection des droites de Tafel obtenues lors des tests de corrosion à courant nul, permet d'identifier le potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

Etude cinétique de l'électrodéposition de chrome à partir du bain de chrome trivalent

Les Figures 14, présente les comportements électrochimiques de l'électrolyte support ($\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$) et le mélange; électrolyte support avec le tampon acide ($\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_3\text{BO}_3$) respectivement. Nous pouvons constater l'oxydoréduction de l'électrode du cuivre aux alentours de $-0,3 \text{ V}$. La limite cathodique correspond au dégagement d'hydrogène. Ceci étant, l'ajout de l'acide borique contribue à l'augmentation du courant cathodique suite à la réduction des protons issus de la dissociation de l'acide borique. L'hydrogène dégagé de la solution des sels conducteurs provient de la réduction de l'eau. Les deux faibles courants à $-0,6 \text{ V}$ et $-0,9 \text{ V}$ correspondent, très probablement, à la réduction des ions ammonium et des protons en hydrogène atomique respectivement. L'addition de CrCl_3 fait apparaître un seul pic cathodique à $-0,85 \text{ V}$ relatif à la réduction des ions de chrome trivalent en une seule étape. L'oxydation du chrome obtenu lors du balayage aller commence à $-0,5 \text{ V}$. Cet écart de potentiel de $0,3 \text{ V}$ indique que le transfert électronique est irréversible c'est à dire très lent. La complexation des ions chrome par l'urée ne modifie pas significativement le processus de réduction de chrome trivalent. Cependant la complexation par l'acide formique inhibe simultanément les deux réactions de réduction et d'oxydation du chrome. Par ailleurs la complexation par le mélange d'urée et d'acide formique inhibe considérablement la réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenus à partir du bain du mélange des complexants.

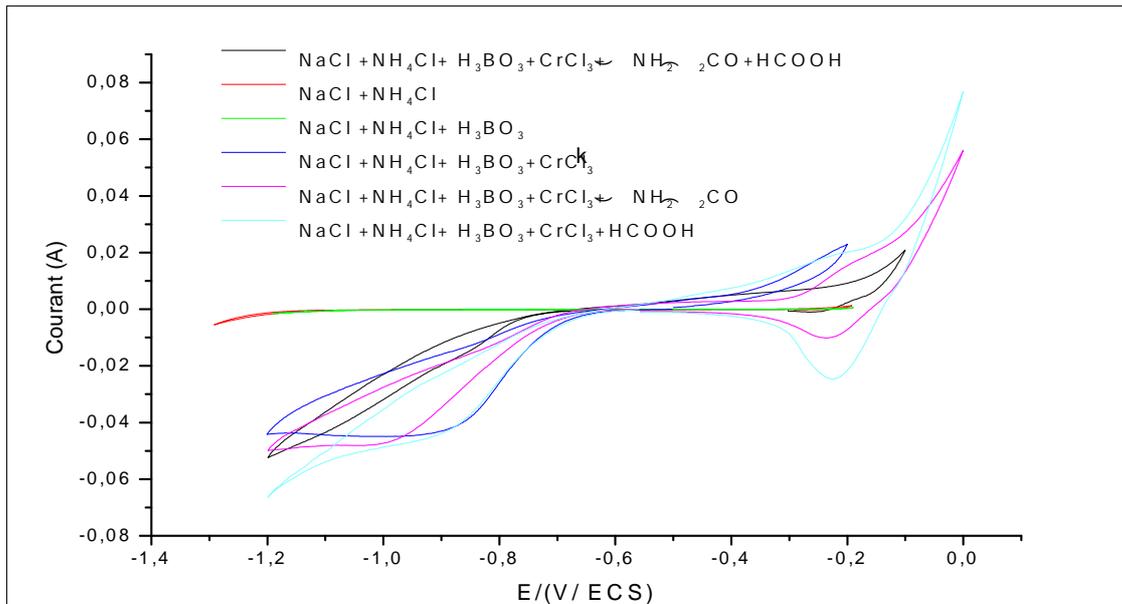


Figure 14: voltampérommes des différentes solutions, sur une électrode de cuivre
L'application des relations théoriques relatives à la voltampérométrie cyclique permet l'estimation du nombre d'électrons échangés. Les expressions suivantes permettent de calculer le courant du pic cathodique I_{pc} ainsi que la relation entre le potentiel du pic et le potentiel de demi-pic respectivement.

$$I_{pc} = -0496 n F S C_0^* \left[\frac{\beta n_c F D_0 v}{RT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{et} \quad E_{pc} - E_{pc/2} = -1857 \frac{RT}{\beta n_c F}$$

Où:

E_{pc} : Potentiel du pic cathodique (V)	n_c : nbre d'électrons de l'étape cinétiquement déterminante
$E_{pc/2}$: Potentiel du demi-pic cathodique (V)	n : Nbre des électrons échangés à la cathode
R: Constante du gaz parfait (R=8,314 Joule.mole ⁻¹ .K ⁻¹)	I_{pc} : Intensité de courant du pic cathodique A
T: Température du bain (T=303 K°)	C_0^* : Concentration de l'ion Cr ³⁺ (moles.cm ⁻³)
S: Surface de l'électrode (S=0,358 cm ²)	v : Vitesse de balayage ($v=0,05$ V.s ⁻¹)
F: Constante de Faraday (F=96485,31 Cb.mole ⁻¹)	D_0 : Coefficient de diffusion de l'ion de Cr ³⁺ ($D_0=5,1 \times 10^{-6}$ cm ² .s ⁻¹) [3]
β : constante de transfert de charge cathodique	

Tableau : Estimation des électrons échangés lors de la réduction des ions chrome trivalent à la cathode

Graphe utilisé	E_{pc} (V)	$E_{pc/2}$ (V)	I_{pc} (A)	βn_c	n
Solution N° 03	-1	-0,79	-0,047	0,230878802	3,045
Solution N° 04	-1,03	-0,85	-0,048	0,269358602	2,879
Solution N° 05	-0,94	-0,78	-0,046	0,303028428	2,601

Les voltampérommes mesurés sont relatifs à un transfert de charge correspondant à trois électrons confirmant ainsi la réduction des ions de chrome trivalent au chrome métallique.

4.5. Tests de corrosion électrochimiques

a. Tests de corrosion électrochimiques (du bain AlCl_3)

Les tests de corrosion des dépôts de chrome, ont été effectués dans deux solutions ; la première renferme NaCl à 3,5 % et la deuxième contient H_2SO_4 à 0,5 M. Ces tests sont réalisés dans des conditions de température ambiante et une vitesse de balayage de 5 mVs^{-1} .

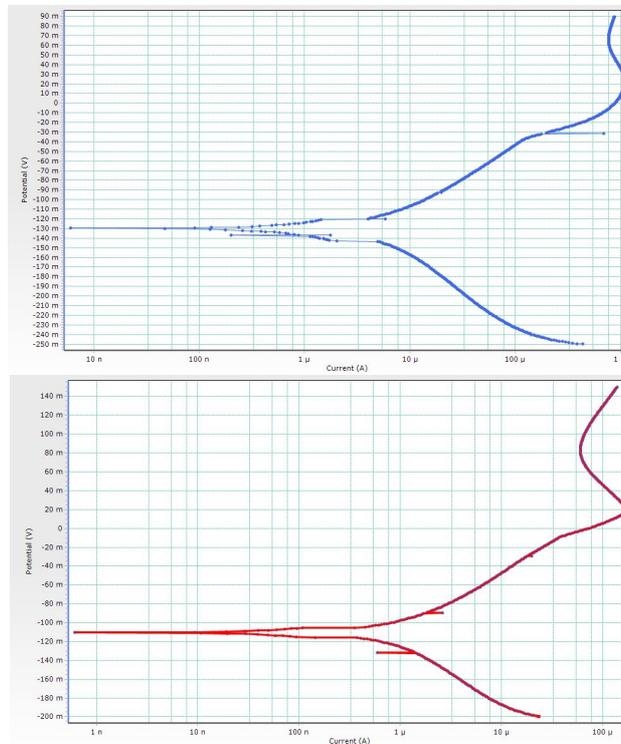


Figure 15 : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent (Gauche) et hexavalent (droite) dans une solution de NaCl à 3,5 %

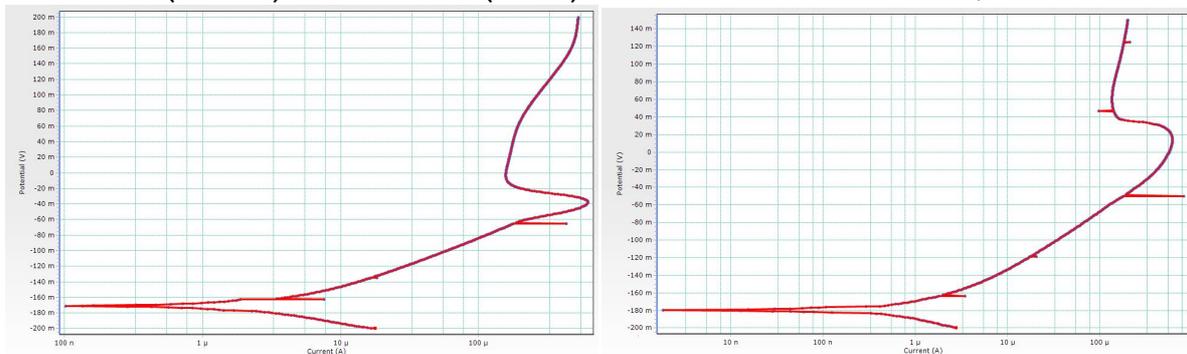


Figure 16 : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent (Gauche) et hexavalent (droite) dans une solution de H_2SO_4 0,5 M.

L'intersection des droites de Tafel à courant nul, permet d'identifier le potentiel de corrosion (E_{corr}) ainsi que la densité de courant de corrosion (i_{corr}).

Les différentes valeurs de E_{corr} et i_{corr} sont présentées dans le Tableau IV.11.

Bains de test de corrosion	Paramètres de corrosion	Dépôt de chrome Issu du bain de Cr (III)	Dépôt de chrome Issu du bain de Cr (VI)
Solution de NaCl à 3,5 %	E_{corr} (V)	-127×10^{-3}	-193×10^{-3}
	i_{corr} (A/cm^2)	$-5,097 \times 10^{-6}$	$-125,51 \times 10^{-6}$
Solution de	E_{corr} (V)	-180×10^{-3}	-116×10^{-3}

H ₂ SO ₄ à 0,5 M	i_{corr} (A/cm ²)	$-3,722 \times 10^{-6}$	$-1,998 \times 10^{-6}$
--	--	-------------------------	-------------------------

Par comparaison entre les paramètres de corrosion, on remarque qu'il n'y a pas une différence significative du comportement des deux revêtements de chrome. Cependant, il apparaît que le dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent résiste mieux à la corrosion dans la solution d'NaCl.

b. Teste de la corrosion électrochimiques (du bain avec Al₂(SO₄)₃)

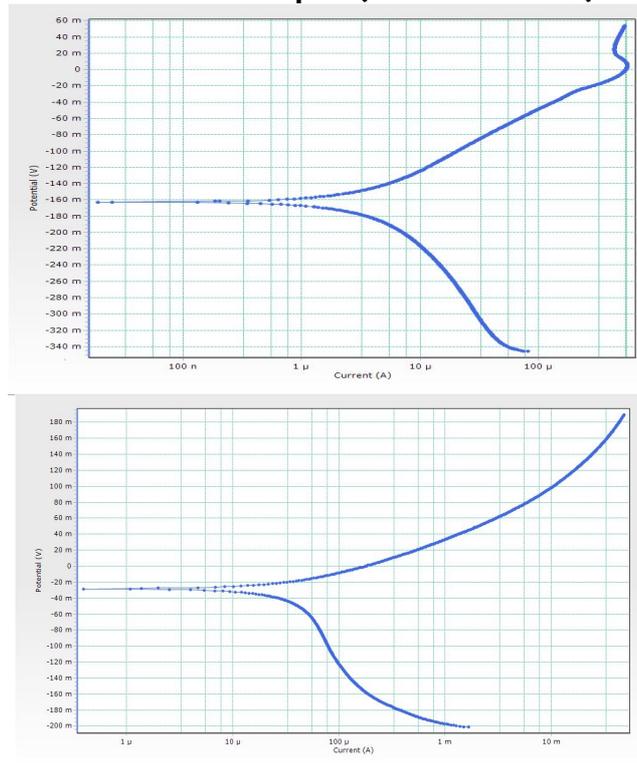


Figure 17 : Droites de Tafel de dépôt de chrome à partir du bain de chrome trivalent dans une solution de NaCl à 3,5 % (Gauche) et H₂SO₄ 0,5 M (droite)

Les paramètres de corrosion des dépôts

Bains	Paramètres	Dépôt de chrome
Solution de NaCl à 3,5 %	E_{corr} (V)	-150×10^{-3}
	i_{corr} (A/cm ²)	$-5,15 \times 10^{-6}$
Solution de H ₂ SO ₄ à 0,5 M	E_{corr} (V)	-25×10^{-3}
	i_{corr} (A/cm ²)	$-68,5 \times 10^{-6}$

La figure 17 présentent les courbes de corrosion élaborée sur les dépôts de chrome issus du bain de chrome trivalent. Les paramètres de corrosion montrent que les dépôts de chrome résistent à la corrosion dans les deux milieux (dans NaCl 3,5% et H₂SO₄ 0,5mol/l) mais il apparaît qu'il résiste mieux à la corrosion dans NaCl (milieu marin).

5. Conclusion

Ce travail a pour objectif la substitution des substances de chrome hexavalent des bains électrolytiques, vu ces effets néfastes envers l'environnement et la santé humaine.

Des dépôts de chrome sont élaborés à partir des bains de chrome trivalent un substrat en cuivre, dans une cellule à compartiment unique, contenant le chlorure ou sulfate de chrome trivalent.

Comme source d'ion, les chlorures de d'ammonium et de sodium (NH_4Cl et NaCl) en tant que des électrolytes supports, l'acide formique et l'urée (HCOOH et $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) comme agents complexants et l'acide borique (H_3BO_3) jouant le rôle d'un agent tampon.

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres d'électrolyse : la température du bain, le pH, l'intensité de courant, le temps d'électrolyse, la vitesse d'agitation du bain et la distance entre les électrodes, sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts. Les conditions optimales permettant l'obtention de dépôts de chrome uniformément étalés sur toute la surface, avec un aspect peu brillant et une épaisseur de la couche de chrome allant jusqu'à $25 \mu\text{m}$ et d'une microdureté de 1241 HV:

<i>Conditions opératoires</i>	<i>Valeur</i>
<i>Température (°C)</i>	<i>30</i>
<i>I (A)</i>	<i>0,3</i>
<i>pH</i>	<i>0,5 ÷ 1,22</i>
<i>L (distance entre électrodes) cm</i>	<i>0,6 ÷ 0,8</i>
<i>Vitesse d'agitation (tours/minute)</i>	<i>0 ÷ 60</i>
<i>Temps d'électrolyse max (mn)</i>	<i>15 ÷ 18</i>

La complexation du chrome trivalent par (l'urée + l'acide formique) inhibe la réaction de réduction, Ce qui peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenu à partir du bain du mélange des complexants.

Dans une deuxième étape, le polyéthylène glycol (PEG) est utilisé dans le bain précédent en tant que tensioactif pour abaisser l'énergie de surface à la cathode de chrome et d'améliorer l'homogénéité de dépôts électrolytiques de chrome trivalent et résoudre le problème de fissuration qui est remarqué pendant l'étape précédente.

Les dépôts obtenus, présentent une structure plus homogène et plus régulière sauf ceux obtenus à 50°C , la présence des brulures est due à la présence de carbone résultant de l'oxydation des composés organiques se trouvant dans la solution (HCOOH , urée, PEG).

Dans tous les cas précédent, malgré l'amélioration de l'aspect général des dépôts, et la diminution de l'intensité des fissures, le problème d'épaisseur et de fissuration persistent toujours.

En vue de voir le comportement des ions Cr trivalent vis-à-vis la complexation. La stabilité du complexe hexa-aqueux du chrome trivalent et la complexité de la nature des composés susceptibles de se former, en fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent.

Pour le suivi de la formation des complexes de Chrome trivalent, plusieurs techniques ont été utilisées : conductimétrie, colorimétrie et pHmétrie.

- La valeur du pH diminue avec le temps pour les quatre ligands utilisés (EDTA, Urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), Acide formique (HCOOH) et urée-formiate ($\text{NH}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{COOH}$). Cette variation peut être expliquée par la formation des ions H^+ très mobiles lors de la complexation.
- On remarque que l'absorbance et la conductivité de la solution augmente jusqu'à une valeur constante ce qui indique que la réaction de complexation est complète.
- L'augmentation de la température conduit à une augmentation de la vitesse de réaction et donc le temps de complexation devient plus courts avec une augmentation du pH

(diminution de la concentration des ions H^+). Le complexe formé est instable ce qui est confirmé par la diminution de la conductivité.

- Le pH diminue avec l'augmentation de la température, la conductivité suit le chemin inverse.

Les tests de dépôt de chrome à partir du sulfate de chrome trivalent (bain 3), ont été effectués.

- Les meilleurs dépôts ont été obtenus avec une distance entre les électrodes entre 1,5 et 1,6 cm.

I (A)	DDP (V)	Épaisseur (μm)	Microdureté HV	d (cm)
0,30	4,7	201,04	272,06	1,5
0,30	4,7	138,38	340	1,6

- Des dépôts épais avec de épaisseurs supérieures à 100 μm ont été obtenus.
- La microdureté est fonction de la température avec des valeurs maximales à 20 °C.
- Les valeurs de microdureté confirment l'épaisseur optimale obtenue avec une valeur maximale de microdureté (340 HV). Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature indiquent que l'épaisseur des dépôts de chrome issus des bains de sulfate de chrome trivalents est de 30 μm .

Les tests de corrosion montrent que les dépôts de chrome issus des bains de chrome trivalent résistent mieux à la corrosion que ceux issus des bains de chrome hexavalent dans la solution de NaCl à 3,5 %.

L'étude cinétique par voltampérométrie cyclique a montré que l'addition du CrCl_3 fait apparaître un seul pic cathodique à - 0,85 V relatif à la réduction des ions chrome (III) en une seule étape alors que l'oxydation du chrome obtenu lors du balayage aller commence à -0,5 V. La complexation des ions chrome par l'urée ne modifie pas significativement le processus de réduction de chrome trivalent. Cependant la complexation par l'acide formique inhibe simultanément les deux réactions de réduction et d'oxydation du chrome. Par ailleurs la complexation par le mélange d'urée et d'acide formique inhibe considérablement la réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenu à partir du bain du mélange des complexants.

Les tests de corrosion des dépôts de chromes issus le bain 1, dans les solutions de NaCl à 3,5 % et H_2SO_4 à 0,5 M montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les paramètres de corrosion de dépôts issus des bains de chrome trivalent et hexavalent. Cependant, il apparaît que le dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent résiste mieux à la corrosion dans la solution d'NaCl.

Les tests de corrosion montrent que les dépôts de chrome issus le bain 3 résistent à la corrosion dans les deux milieux (dans NaCl 3,5% et H_2SO_4 0,5mol/l) mais il apparait qu'il résiste mieux à la corrosion dans NaCl (milieu marin).

En perspective à ce travail, il serait intéressant de suivre l'effet des paramètres d'électrolyse sur l'apparition des fissures des dépôts par microscopie. Il serait également important d'étudier l'influence du courant pulsé sur la qualité des dépôts.

6. Références bibliographiques

- [1] P. Benaben, Chromage M1615, traité Matériaux métalliques.

- [2] B. Li, A. Lin et F. Gan, Preparation and characterization of Cr–P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2578–2586
- [3] Y.B. Song et D.-T. Chin Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta* 48 (2002) 349-356(mol.l⁻¹)
- [4] Z. Zeng, A. Liang et J. Zhang. A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating. *Recent Patents on Materials Science* 2009, 2, 50-57
- [5] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang et J. Zhang, Tribological and electrochemical behavior of thick Cr–C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1366–1373
- [6] S. Ghaziof, M.A. Golozar et K. Raeissi, Characterization of as-deposited and annealed Cr–C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Comp* 496 (2010) 164–168
- [7] F.I. Danilov, V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, J.Y. Lee et M. Kim, Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science* 257 (2011) 8048–8053
- [8] A. Janin. Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté. Thèse de doctorat (Ph.D). Univ. Québec (Mai 2009) 10-11.
- [9] G. Saravanan et S. Mohan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science* 51 (2009) 197–202
- [10] S.C. Kwon, M. Kim, S.U. Park, D.Y. Kim, D. Kima, K.S. Nam et Y. Choi, Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 151–156
- [11] C.A. Huang, C.K. Lin et C.Y. Chen, CHEN. Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3686–3691
- [12] C.A. Huang, C.K. Lin et Y.H. Yeh, Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 139–145
- [13] Z. Abdel Hamid, Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface & Coatings Technology*. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3442–3449
- [14] C.A. Huang, C.Y. Chen, C.C. Hsu et C.S. Lin, Characterization of Cr–Ni multilayers electroplated from a chromium(III)–nickel(II) bath using pulse current. *Scripta Materialia* 57 (2007) 61–64
- [15] A.G. Dolati, M. Ghorbani et A. Afshar, The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 105–110
- [16] X.K. HE, G.Z. QIU, B.Z. CHEN, N.B. ZHOU, L.Y. WU et L.J. XU, Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) s685-s691

- [17] R. Giovanardi et G. Orlando, Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3947–3955
- [18] V. Protsenko et F. Danilov, Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5666–5672
- [19] N.V. Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J. Shin, B.T. Huy et Y.I. Lee, Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal* 99(2011)7–14
- [20] J.Y. LEE, M. KIM et S.C. KWON, Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) 819-823
- [21] S. Surviliene, V. Jasulaitiene, O. Nivinskiene et A. Cesuniene, Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes. *Applied Surface Science* 253 (2007) 6738–6743
- [22] B. Li, A. Lin, X. Wu, Y. Zhang et F. Gan, Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 93–101
- [23] S. Survilienė, V. Jasulaitienė, A. Češūnienė et A. Lisowska-Oleksiak, The use of XPS for study of the surface layers of Cr–Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate–urea baths. *Solid State Ionics* 179 (2008) 222–227
- [24] H. Yu, B.n Chen, H. Wu, X. Sun et B. Li, Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition. *Electrochimica Acta* 54 (2008) 720–726
- [25] V. Zin et M. Dabala, Iron–chromium alloy nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry: Synthesis and characterization. *Acta Materialia* 58 (2010) 311–319
- [26] H. Adelkhani et M.R. Arshadi, Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 234–237
- [27] M. CANTUEL, Communications intermétalliques Ln(III) - Cr(III) dans des triples hélices auto-assemblées inertes, thèse de docteur, université de Genève, 2005.
- [28] A.TALIDI « Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », thèse de doctorat, université Mohammed v – agdal, 2006.
- [29] M.HADJADJ, études électrochimiques de la réactivité de quelques composés 1,2-dithioliques : copolymérisation avec l'aniline et interaction avec des métaux, thèses de docteur, université Kasdi Merbah –Ouargla, 2010.
- [30] N.V. Phuong et al. / *Microchemical Journal* 99 (2011) 7-14.

Troisième partie

NICKELAGE ELECTROLYTIQUE

Dans ce projet, nous avons étudié les réactions aux électrodes relatives à la réduction cathodique des ions nickel. Chaque réaction est analysée pour mettre en évidence le mécanisme réactionnel et l'influence de différents paramètres sur la cinétique du processus. Dans une première étape nous avons examiné les compositions déjà utilisées sur la cinétique et la qualité du dépôt. Ensuite nous avons cherché et proposé de nouvelles compositions moins chères et/ou moins polluantes en vue d'obtenir des dépôts de bonne qualité. Des essais d'électrolyse, des études cinétiques, des calculs théoriques et des analyses de caractérisation sont réalisés pour atteindre tous ces objectifs.

3.1. Etude bibliographique

Le bain de Watts est le bain de traitement de surface de nickel le plus utilisé. L'acide borique est un ingrédient essentiel pour contrôler le pH du bain. Récemment des restrictions relatives au rejet contenant du bore ont été imposées. Pour cela, la recherche de nouvelles alternatives pour l'acide borique pour l'électrodéposition du nickel ont été envisagées. L'acide citrique et les citrates ont été testés pour les dépôts chimiques de nickel, les dépôts électrolytiques d'alliages de fer [1], de nickel [2] et de cuivre [3]. Nous avons choisi de tester le tri-sodium citrate en tant que tampon pour les bains de Watts en vue de l'électrodéposition de nickel électrolytique. Ce choix a été surtout dicté par son prix moins chers que l'acide borique.

L'examen de la littérature montre également l'utilisation de dizaine de produits chimiques en tant que mouillants dans les bains de nickel électrolytique. Bien que le DDS est le plus employé [4, 5, 6, 7], nous avons comparé les performances de CTAB qui est un tensioactif cationique largement utilisé dans le codépôt de composite Ni- SiC [8, 9, 10, 11] à celle de DDS. En outre nous avons testé deux nouveaux mouillants ; en l'occurrence le PVP et le APG. Au cours des dernières années, le PVP est devenu l'un des additifs organiques les plus importants utilisés pour réduire la taille moyenne des particules, Il a été constaté que PVP favorise de manière significative le taux de dépôt de cuivre, ainsi que la formation nanoparticules de zinc [12, 13]. L'Alkylpolyglucoside (APG) peut être proposé en tant que tensioactif potentiel de contrôle de la croissance des nanoparticules [14] en raison de son caractère non ionique, avec d'excellentes propriétés physicochimique. En outre, il est également non-toxique et biodégradable en milieu aqueux.

Nous sommes également intéressés à la substitution de brillanters utilisés pour le nickelage électrolytique. L'étude bibliographique menée a montré également la diversité de produits utilisés en tant que brillanters. Ceci étant, il semble que le Butynediol est parmi les brillanters les plus utilisé [15, 16]. Nous l'avons choisi en tant que brillantier de référence. Notre choix a été porté par la suite sur des substituants de la classe des alcools qu'est une famille bien utilisé dans les brillanters de nickelage électrolytique. Il s'agit de deux alcools : le PEG et le TEG. Ces brillanters proposés ne contiennent pas l'élément soufre qu'il est considéré comme une source de contamination et de fragilisation de dépôt en favorisant la corrosion localisée. Par ailleurs, ces produits ne sont pas utilisés dans l'électrolyse de nickel.

Cependant le PEG est largement utilisés dans le dépôt de zinc [17], chrome [18], étain [19], tungstène [20] et spécialement le cuivre [21-27]. De plus ils sont moins chers que le butynediol.

Enfin, nous sommes aussi intéressés à la substitution de brillanteurs utilisés pour le nickelage électrolytique par des substances naturelles. Ces dernières années, il ya une prise de conscience croissante de l'environnement et de la chimie verte. Par conséquent, de nombreuses études ont été menées pour utiliser des substances respectueuses de l'environnement, peu coûteux et facilement disponibles, tels que les inhibiteurs de corrosion, au lieu de produits chimiques synthétiques nocifs. Il est à noter ici que les premiers inhibiteurs de corrosion utilisés, étaient des substances naturelles extraites de différentes parties de différentes plantes [6-12, 28-34]. Cependant, et au mieux de notre connaissance, il n'y a pas de rapport dans la littérature, sur l'utilisation de substances naturelles comme additifs pour l'électrodéposition de métal. La coumarine synthétique a été utilisé comme additif aux bains de chlorure de zinc électrolytique ou aux bains Watts pour le nickel électrolytique [4,13-16] [35-39] , c'est la raison pour laquelle , dans cette étude, une plante connue comme source riche en coumarines a été choisi pour remplacer deux brillanteurs synthétiques de nickel électrolytique ; en l'occurrence le glycérol et le formaldéhyde , visant à améliorer la qualité de dépôt de nickel à moindre coût avec un produit vert.

III.2. Matériel et méthodes expérimentales

III.2.1 Montage d'électrolyse

La cellule que nous avons utilisée pour la réalisation des dépôts lors de l'étude de l'influence des différents additifs est présentée sur la figure III.1, elle comprend :

- {1}. Une alimentation stabilisée : source de courant continu.
- {2}. Un agitateur magnétique menu d'un thermocouple {3} pour le réglage de la température.
- {4}. Un compartiment en verre rempli d'eau et chauffé à 60°C dans lequel un bécher contenant 30 cm³ de la solution de travail est immergés, cette solution maintiennent une température constante (T=58°C), dans laquelle un substrat en cuivre est branché au pole négatif et une tige de nickel est branché au pole positif du générateur.
- {5}. Un multimètre : utilisé pour l'ajustement de l'ampérage.
- {6}. Un support mobil : utilisé pour l'ajustement de la surface immergé.
- {7}. Un chronomètre : utilisé pour mesurer le temps nécessaire d'un dépôt.

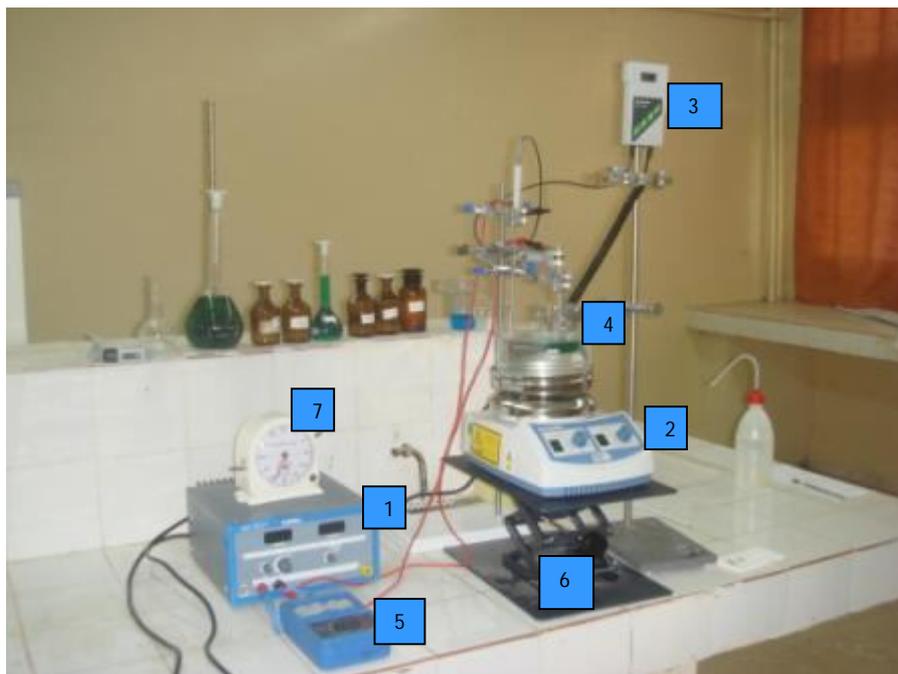


Figure III.1 : Photographie de la cellule utilisée pour l'obtention des dépôts électrolytiques

III.2.2 Montage d'étude cinétique

La cellule utilisée pour les mesures électrochimique est présentée dans la figure III.2, elle comprend une cuve en pyrex dont le volume réactionnel a été fixé à 30 cm^3 . Elle est munie d'un couvercle en pyrex à cinq ouvertures. Trois d'entre elles permettent le passage des trois électrodes nécessaire : l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode. Deux autres orifices sont destinés aux tubes d'arrivée et de sortie de gaz inerte (azote) afin de pouvoir désaérer la solution. Le couvercle est fixé sur la cellule par deux crochets. L'étanchéité est assurée par l'intermédiaire d'un joint. L'arrivée de gaz s'effectue par l'intermédiaire d'un tube en verre.

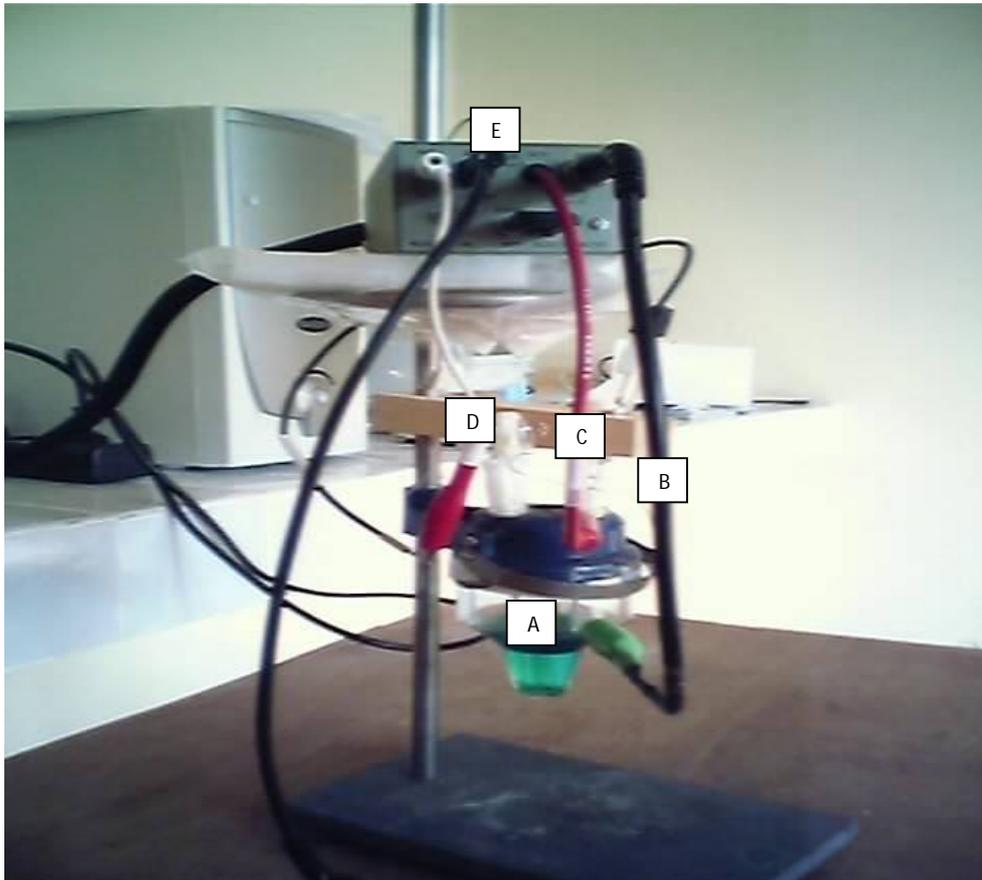


Figure III.2 : Cellule utilisée pour les mesures électrochimiques
A : La cellule d'électrolyse, B: L'électrode de travail
C : La contre électrode, D: L'électrode de référence.
E : Electromètre

Lors de l'étude de l'influence de la température, on utilise le montage présenté dans la figure III.3, il comprend :

[a] Un bain marie,

[b] Des tuyaux conducteurs d'eau chaude par la puissance d'une pompe [e].

[c] Une cellule thermostaté à l'intérieur d'une cage faradique[d].

[f] Générateur.

[g] Potentiostat/Galvanostat model 273 EG/G PAR

[h] Micro-ordinateur.



Figure III.3: Cellule thermostaté utilisée pour les mesures électrochimiques à température donnée, [a] : un bain marie, [b] : tuyau conducteur de l'eau chaude, [c] : cellule thermostaté, [d] : cage faradique, [e] : pompe, [f] : générateur, [g] : potentiostat, [h] : micro-ordinateur.

3.3 Résultats et discussions

3.3.1 Etude de tampon

Comme il a été déjà décrit dans la partie bibliographique, nous avons choisi de tester le pouvoir tampon du tri-sodium citrate. De plus nous investiguons ses effets sur la qualité du dépôt de nickel.

3.3.1.1 Mesure de pH des solutions tampon

Le pH joue un rôle très important sur la structure des dépôts, car les protons provoquent l'élévation de la surtension et posent un problème pour les métaux possédant une surtension plus négatif que l'hydrogène. L'augmentation du pH au niveau de la cathode entraine la formation d'hydroxydes qui nuisent la qualité du dépôt. Donc il faut utiliser des solutions tampons pour maintenir le pH constant. Le tableau ci-dessous indiquent les valeurs des bains de Watts avec l'acide borique surnommé Watts, celles des bains de Watts avec le tri-sodium citrate surnommé Watts modifié et celles de mélanges de deux bains. Le mélange 1/1 contient 50% en volume de Watts et 50% de Watts modifié. Le mélange 1/2 contient 1/3 en volume de Watts et 2/3 de Watts modifié. Les résultats obtenus (Tableau 3.1) montrent que le pH de Watts est acide alors que celui de Watts modifié est basique. Ceci étant le mélange des deux bains permet l'obtention d'un bain acide.

Tableau 3.1. pH des solutions de Watts, Watts modifié et leurs mélanges.

	Watts	Watts modifié	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
pH	3.09	5.97	4.75	5.23	4.99

3.3.1.2 Effet de la solution tampon sur la conductivité du bain

Les mesures de la conductivité des bains de Watts, de Watts modifié et des mélanges des deux bains montre que la conductivité du bain de Watts modifié est nettement plus élevée que celle de bain de base. Ceci est illustré dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Effet de la solution tampon sur la conductivité du bain

	Watts	Watts modifié	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
Conductivité (S/m)	50.3	86	72.4	75.3	66.6

3.3.1.3 Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt

Les essais que nous avons effectués sur l'électrodéposition de nickel utilisent le bain de Watts présenté précédemment, le bain de Watts modifié ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ à la place de H_3BO_3) et le mélange des deux bains à des proportions différents montre que le tricitrate de sodium améliore un petit peu l'aspect de dépôt par rapport à celle obtenus à partir du bain de Watts (Tableau 3.3). Cela est probablement dû en partie à la nature organique du citrate, la molécule de tricitrate de sodium est d'origine polyalcool (les alcools fournissent une très bonne brillance au dépôt de nickel) et d'autre part l'ion de citrate réagit avec le nickel pour former le complexe citrate de nickel ce qui favorise son adsorption à la surface de cathode résultant à une inhibition de la réaction d'évolution d'hydrogène.

Tableau 3.3 : Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt

	Watts	Watts modifié	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
Aspect de dépôt	peu Brillant	Semi brillant	peu brillant	Semi brillant	peu brillant

3.3.1.4 Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanters

Au vu des résultats précédents, nous nous sommes intéressés de voir l'influence de la nouvelle composition du bain de travail sur l'efficacité de certains brillanters secondaires utilisés pour le nickelage électrolytique (formaldéhyde(FA), benzaldéhyde(BA), polyéthylène glycol(PEG), 1,4 Butyne-diol(BUD), 3 picoline(PIC)). L'efficacité de ces brillanters a été confirmée dans une étude faite par Mme Djaghout [40]. Les résultats

obtenus sont présentés sur le tableau 3.4. Ils montrent que la nouvelle composition du bain apporte une très bonne brillance avec le 1,4 Butyne-diol. Cela est probablement dû à l'effet synergétique du tampon et du brillanteur.

Tableau 3.4 : Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanteurs

Tampon utilisé dans le bain		FA	BA	PEG	BUD	PIC
Watts		peu brillant	Brûlé	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
Watts modifié		Semi Brillant	Brûlé	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
Le mélange	1/1	Semi brillant	Mat	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
	1/2	Semi brillant	Mat	Semi brillant	Très brillant	Brûlé
	2/1	Semi brillant	Mat	Mat	Brillant	Brûlé

3.3.2 Etude des mouillants

Les mouillants sont des substances tensioactives qui ont, selon leurs structures, non seulement un pouvoir émulsionnant, mais aussi ils permettent d'éviter la longue présence de bulles d'hydrogène en cours de formation dans le bain, et d'empêcher l'apparition des piqûres qui nuisent à la qualité des dépôts lorsque l'agitation est insuffisante. On dit qu'ils sont des agents antipiqûres. Pour discuter leurs effets, nous avons comparé la qualité des dépôts issus de différents bains. La composition de bain que nous avons utilisé est celle de Watts décrite précédemment. Nous avons constaté que la brillance des dépôts est améliorée par l'ajout du dodécyl sulfate de sodium que par le cétyltriméthyl ammonium bromide ou l'agitation mécanique, de plus il est évident que le mouillant influe non seulement sur la brillance mais également sur les piqûres. Nous avons donc observé une disparition totale des piqûres et une amélioration nette de la brillance lorsque le dodécyl sulfate de sodium est ajouté à 0.3 g. Le tableau 3.5 résume les différentes constatations effectuées sur les dépôts obtenus dans les différents bains.

Tableau 3.5. Effet de l'ajout de mouillant sur l'aspect des dépôts ($i=4 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=4$, $T=58^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ min}$).

Bain	Brillance	Piqûres
Watts+ agitation mécanique	Brûlé	Présence
Watts+0.01g DDS	Mat	Peu
Watts+0.02g DDS	Semi brillant	Absence
Watts+0.03g DDS	Brillant	Absence
Watts+0.04g DDS	Semi brillant	Absence
Watts+0.05g DDS	Mat	Peu
Watts+0.01g CTAB	Brûlé	Présence
Watts+0.02g CTAB	Brûlé	Présence
Watts+0.03g CTAB	Brûlé	Présence
Watts+0.04g CTAB	Mat	Présence
Watts+0.05g CTAB	Mat	Peu

Ne nous pouvons présentés ici les tests effectués avec les deux autres mouillants PVP et APG puisqu'ils vont faire prochainement une partie d'une publication scientifique.

3.3.3 Etude des brillanteurs

Les brillanteurs que nous avons proposés après l'étude bibliographique sont: le TEG et le PEG. Les tests effectués avec ces brillanteurs ont été comparés avec d'autres tests réalisés avec le le 1,4 butyne diol: brillanteur utilisé comme référence.

Le tableau 3.6 récapitule les résultats obtenus. On constate que les deux additifs proposés montrent un effet brillant, mais le degré de brillance varie d'un additif à l'autre. Le polyéthylène glycol montre une brillance supérieure comparativement aux 1,4butyne-diol, tandis que le triéthylène glycol donne un aspect moins brillant. La brillance maximale a été obtenue avec le polyéthylène pour une concentration de 3 g/L.

Tableau 3.6: comparaison des brillanteurs proposés avec le 1,4 butyle-diol ($i=4 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=4$, $T=58^\circ\text{C}$, $t=2 \text{ min}$).

Concentration (g/l)	brillanteur		
	PEG	TEG	Gly + BUD
1	Semi brillant	Mat	brillant
2	Très brillant	Très brillant	brillant
3	maximale	Semi brillant	Très brillant

Cependant nous ne pouvons pas ici détailler ses résultats étant donné qu'ils font partie d'une thèse de doctorat et n'ont pas encore été publiés.

Les résultats obtenus avec la plante que nous avons choisi pour étudier ses effets brillantEUR dans le bain de Watts, utilisé pour l'électrodéposition de nickel, ont été comparées aux ceux obtenus avec les brillantEUR synthétiques en l'occurrence le glycérol et le formaldéhyde. L'étude voltampérométrique a montré que la plante exerce un effet inhibiteur sur la réaction de formation de nickel électrolytique. Ceci a été attribué aux effets des coumarines présentes dans la plante. L'examen de la brillance et la morphologie a montré la possibilité d'obtenir des dépôts de nickel aussi uniforme et brillant avec la plante qu'avec le formaldéhyde. Ici aussi, nous ne pouvons ici détailler davantage ses résultats étant donné qu'ils vont être soumis à la publication incessamment.

3.3.4 Etude cinétique

Sur la figure 3.1, nous avons présenté les voltampérogrammes caractéristiques de l'acide borique seul et du bain de Watts. La lecture des deux courbes montre que l'oxydoréduction de l'acide est pratiquement inactive dans le domaine de potentiel exploré. Cependant le bain de Watts est limité par le dégagement d'hydrogène accompagnant la réduction des ions de nickel dans les domaines de potentiels cathodique. Les courant anodique correspondent à l'oxydation du nickel formé vers -0,4 V/ECS et à l'oxydation du substrat de cuivre vers -0.1 V/ECS.

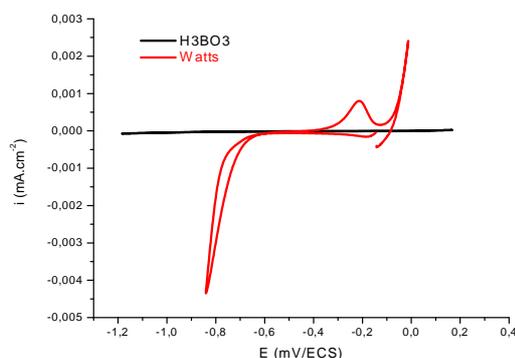


Figure 3.1 : Voltampérogramme de bain de Watts tracé sur une électrode de cuivre $[\text{NiSO}_4]=315 \text{ g/l}$, $[\text{NiCl}_2]=70 \text{ g/l}$, $[\text{H}_3\text{BO}_3]=50 \text{ g/l}$, $V_b=50 \text{ mV/s}$, T: ambiante.

Nous avons également vérifié le remplacement de l'acide borique, acide faible, par un acide fort, acide sulfurique. Cette étude est réalisée dans le cadre d'un travail relatif à la préparation de codépôt platine-nickel. Sur la figure 3.2, nous avons présenté les comportements des sulfates de nickel sur des électrodes de graphite en présence d'une part de l'acide borique et de l'acide sulfurique d'autre part. On observe un pic anodique lorsque l'acide borique est ajouté. Il correspond à l'oxydation anodique du nickel formé lors du balayage aller. Il est clair que dans ce domaine de potentiel, le dégagement d'hydrogène n'est pas gênant ce qui justifie l'utilisation d'acide borique en électrolyse industrielle. L'absence de pic anodique retour dans le cas de l'ajout d'acide sulfurique indique que la réaction de dégagement d'hydrogène est dominante. Cependant le pic peut apparaître lorsque on impose à l'électrode, avant le tracé voltampérométrique, figure 3.3, une polarisation intensiostatique de -1 mA pendant 300 secondes. Ceci indique que la vitesse de dépôt est lente ce qui favorise la déposition dispersée de particules de nickel sur le substrat à l'inverse de l'acide borique qui favorise un dépôt sous forme de couches de nickel. C'est la

forme dispersée du dépôt de nickel qui correspond mieux lorsqu'on cherche à déposer un codépôt avec le platine.

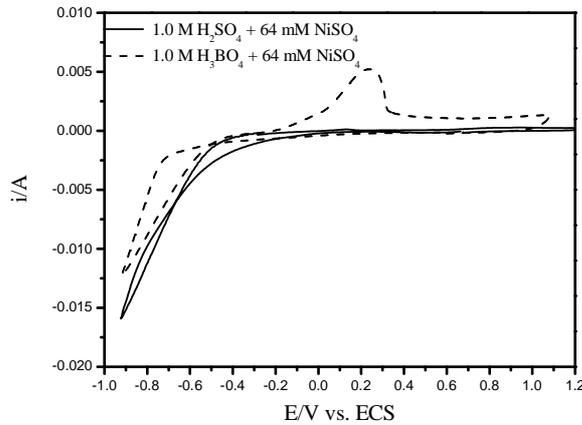


Figure 3.2. Voltampérommes obtenu sur électrode de graphite activé dans 1.0 M H_2SO_4 + 64 mM NiSO_4 et 1 M H_3BO_4 + 64 mM NiSO_4 .

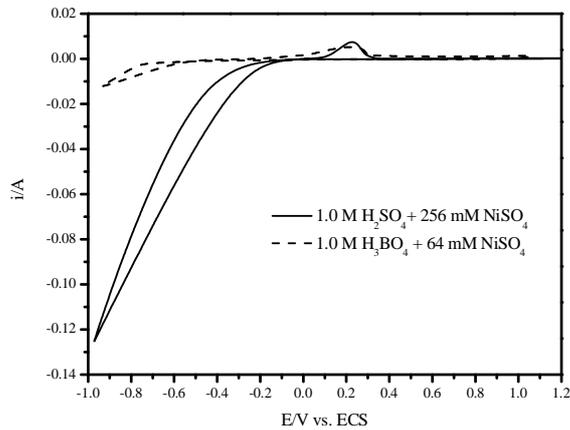


Figure 3.3. Voltampérommes obtenu sur électrode de graphite activé dans 1.0 M H_2SO_4 + 256 mM NiSO_4 et 1.0 M H_3BO_4 + 256 mM NiSO_4 après polarisation.

L'ajout du DDS (Figure 3.4) ne modifie pas l'allure générale du voltampéromme de Watts. Cependant nous pouvons remarquer que le courant de décharge des protons en présence de DDS est supérieure à celui en absence de DDS. Ceci montre que ce dernier favorise le dégagement d'hydrogene en facilitant le détachement des bulles du gaz.

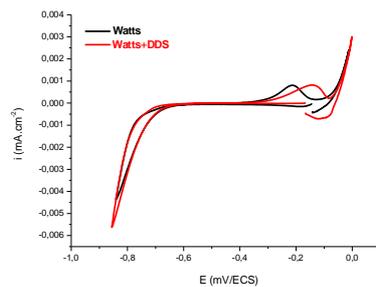


Figure 3.4 : Influence de l'ajout de mouillant sur l'apparition du pic de l'oxydation de nickel, [mouillant]=1g/l, $V_b=50$ mV/s, T:ambiante.

Les voltampérogramme caractéristiques du bain de Watts en présence de mouillants et brillanteurs (figure 3.5) montrent clairement l'effet inhibiteur qu'exerce un brillanteur sur le processus de déposition. En effet le courant cathodique diminue significativement ce qui indique l'adsorption de molécules de brillanteurs sur la surface d'électrode conduisant à la diminution de la vitesse de décharge des cations métalliques.

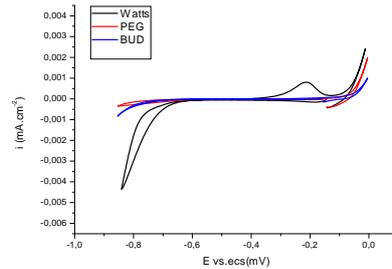


Figure 3.5 : Influence de l'ajout des brillanteurs, [mouillant]=1g/l, $V_b=50$ mV/s, T:ambiante.

3.3.5 Application de Plans d'expériences

Nous ne décrivons pas ici la théorie de la méthode des plans d'expériences. Nous avons essayé de l'appliquer dans l'étude de la brillance de nickel électrolytique. Deux cas ont été étudiés ; les résultats obtenus ont été présentés et discutés.

Plusieurs facteurs influent sur la brillance de dépôt électrolytique. Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la température, le pH et la densité de courant. Le choix de ces paramètres est justifié par leur grande influence par rapport aux autres paramètres. Les résultats expérimentaux sont tirés du mémoire de magister de Madame Salima Zidane, soutenu en 2006 sous la direction du professeur Abed Mohamed Affoune.

Afin de quantifier les résultats qualitatifs de la brillance, nous avons choisi d'attribuer les valeurs suivantes aux différents degrés de brillance admettant que le degré d'une brillance maximale est égal à 20 :

Dépôt brulé = 1, Dépôt Semi brillant = 13, Dépôt Brillant = 18

3.3.5.1 Influence de la densité de courant et la Température

Dans le premier cas de cette étude, nous avons appliqué un plan d'expérience à deux facteurs et à deux niveaux pour étudier l'influence de la température et de la densité de courant sur la brillance de nickel.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7: Influence de la température et la densité de courant sur l'aspect du dépôt [26].

	Densité de courant (A/dm ²)
--	---

Température(C°)	1	2	3	4	5	6
50	Semi brillant	Semi brillant	Semi brillant	Semi brillant	Brulé	Brulé
60	Brillant	Brillant	Brillant	Brillant	Brillant	Brillant

L'utilisation du plan d'expérience de type factoriel 2^2 permet de réduire le nombre d'expérience de 12 à 4. Ces expériences sont résumés dans le Tableau 3.8 :

Tableau 3.8: Facteurs et domaine d'étude

Expérience	1	2	3	4
Température	50 C°	60 C°	50 C°	60 C°
Densité de courant (A/dm ²)	1	1	6	6

La représentation géométrique du plan 2^2 est donnée sur la figure 3.6.

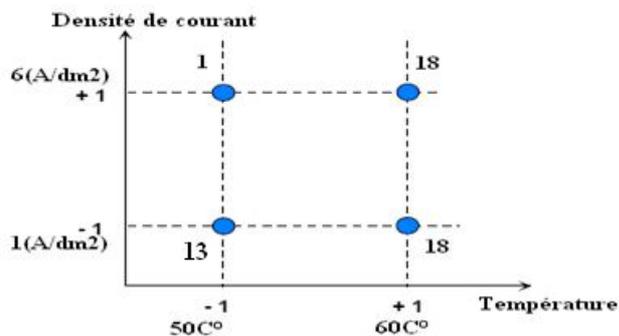


Figure 3.6. Représentation géométrique du plan 2^2

▪ **Matrice d'expérience :**

La matrice d'expérience de la représentation 2^2 est présentée dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 : La matrice d'expérience pour le premier cas d'étude

Numéro de l'essai	Facteur 1 (température)	Facteur 2 (Densité de courant)	Interaction 12 (température-Densité de courant)	Brillance
1	-1	-1	+1	$y_1= 13$
2	+1	-1	-1	$y_2= 18$
3	-1	+1	-1	$y_3= 1$
4	+1	+1	+1	$y_4= 18$

▪ **Résultats et Discussions**

Les calculs permettant la détermination de l'effet de la moyenne a_0 , l'effet de facteur 1 a_1 , l'effet de facteur 2 a_2 et l'effet d'interaction a_{12} sont effectués en utilisant les relations suivantes:

- Effet de la moyenne $a_0 = 1/4(+y_1+y_2+y_3+y_4)$
- Effet de facteur 1 $a_1 = 1/4(-y_1+y_2-y_3+y_4)$
- Effet de facteur 2 $a_2 = 1/4(-y_1-y_2+y_3+y_4)$
- Effet d'interaction $a_{12} = 1/4(+y_1-y_2-y_3+y_4)$

L'application numérique conduit aux résultats suivants :

- $a_0 = 1/4(+13+18+1+18) = 12.5$
- $a_1 = 1/4(-13+18-1+18) = 5.5$
- $a_2 = 1/4(-13-18+1+18) = -3$
- $a_{12} = 1/4(+13-18-1+18) = 3$

Nous avons présentés sur la figure 3.7 l'effet de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel.

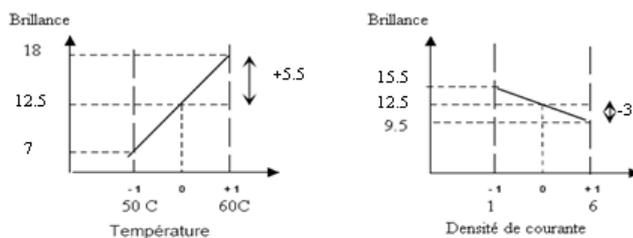


Figure 3.7. Effet de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel

Les calculs effectués montre que la température à un effet positif sur la brillance de nickel alors la densité de courant à un effet négatif. L'effet de l'interaction des deux paramètres est plutôt positif. Les calculs précédents permet d'établir l'équation reliant la brillance y et les paramètres de température T et densité de courant i et leur interaction:

$$y = 12.5 + 5.5T - 3i + 3Ti$$

En utilisant le logiciel JMP, version 6, nous avons retrouvé la même expression de la brillance en fonction de la densité de courant et la température. La figure 3.8 représente les effets de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel établis par le logiciel JMP.

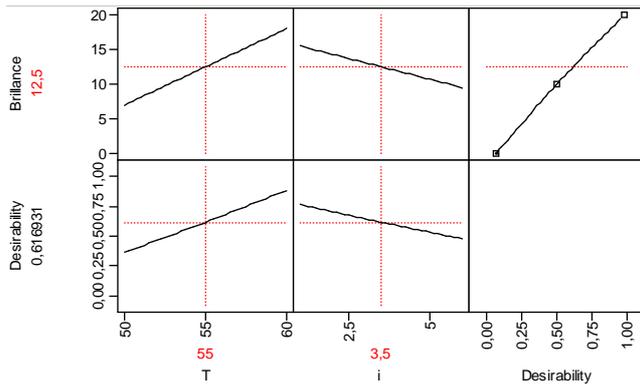


Figure 3.8. l'effet de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel.

La figure 3.9 représente l'effet de l'interaction entre la température et la densité de courant sur la brillance de nickel.

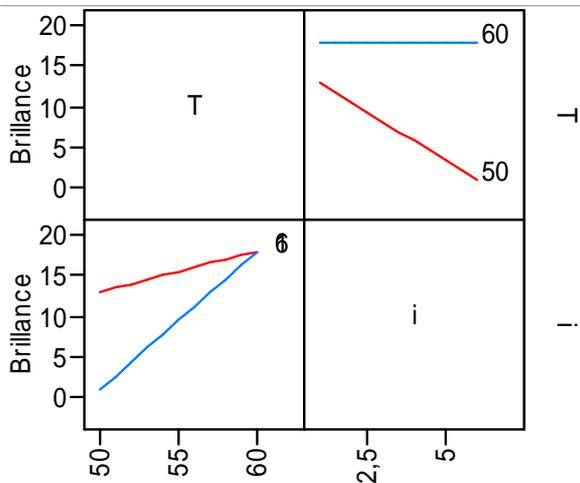


Figure 3.9. Effet d'interaction de température et la densité de courant sur la brillance de nickel.

D'après la figure 3.10 on peut tirer les conclusions suivantes :

- La brillance reste inchangée à la température de 60 °C alors qu'elle diminue en augmentant la densité de courant lorsque la température est fixée à 50 °C.
- La brillance augmente avec l'augmentation de la température. Cependant elle varie beaucoup plus lorsque la densité de courant est faible.

La figure 3.10 représente la courbe isoréponse montrant l'influence de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel indique que la zone de brillance élevée se situe dans un domaine de température et densité de courant élevées. Ce résultat obtenu sur la base de quatre expériences et en adéquation avec celui qu'on peut facilement déduire à partir des résultats expérimentaux (Tableau 3.7) mais avec un nombre élevée d'expériences; en l'occurrence 12.

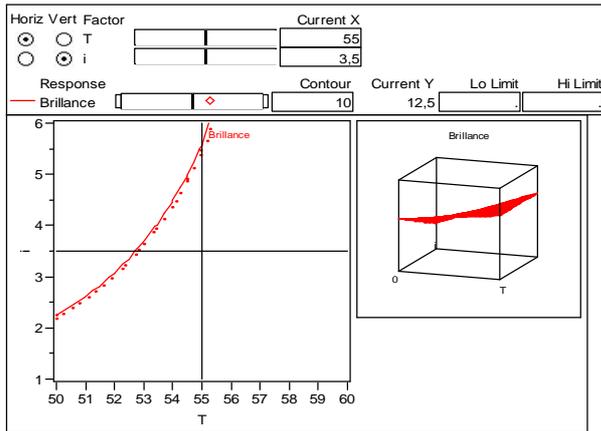


Figure 3.10. Courbe isoréponse montrant l'influence de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel

3.3.5.2 Influence du pH et de la densité de courant

Dans le deuxième cas de cette étude, nous avons appliqué un plan d'expérience à deux facteurs et à deux niveaux pour étudier l'influence du pH et de la densité de courant sur la brillance de nickel.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le Tableau 3.10

Tableau 3.10: Influence du pH et la densité de courant sur l'aspect du dépôt [26].

	pH			
Densité de courant (A/dm ²)	5.2	4.8	4.5	3.8
1	Semi brillant	Brillant	Semi brillant	Semi brillant
2	Semi brillant	Brillant	Brillant	Semi brillant
3	Semi brillant	Brillant	Brillant	Semi brillant
4	Semi brillant	Brillant	Brillant	Brillant
5	Semi brillant	Brillant	Brillant	Brillant
6	Semi brillant	Brillant	Brillant	Brillant
7	Brulé	Brillant	Brillant	Brillant
8	Brulé	Brillant	Brillant	Brillant

L'utilisation du plan d'expérience de type factoriel 2² permet de réduire le nombre d'expérience à 4. Ces expériences sont résumées dans le Tableau 3.11 :

Tableau 3.11 : Facteurs et domaine d'étude

Expérience	1	2	3	4
pH	3.8	5.2	3.8	5.2
Densité	1	1	8	8

de courant (A/dm ²)				
------------------------------------	--	--	--	--

La représentation géométrique du plan 2² est donnée sur la figure 3.11

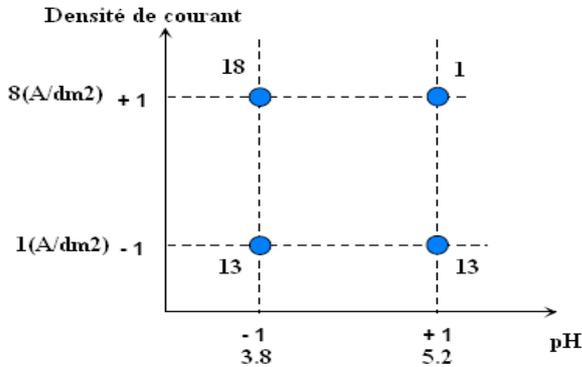


Figure 3.11. Représentation géométrique du plan 2²

▪ **Matrice d'expérience :**

La matrice d'expérience de la (représentation) 2² est présentée dans le tableau 3.12.

Tableau 3.12 : La matrice d'expérience pour le deuxième cas d'étude

Numéro d'essai	Facteur 1 (pH)	Facteur 2 (Densité de courant)	Interaction 12 (température, Densité)	Brillance
1	-1	-1	+1	y ₁ = 13
2	+1	-1	-1	y ₂ = 13
3	-1	+1	-1	y ₃ = 18
4	+1	+1	+1	y ₄ = 1

▪ **Résultats et Discussions**

Les calculs sont effectués en utilisant les relations suivantes(II.2) :

- Effet de la moyenne $a_0 = 1/4(+y_1+y_2+y_3+y_4)$
- Effet de facteur 1 $a_1 = 1/4(-y_1+y_2-y_3+y_4)$
- Effet de facteur 2 $a_2 = 1/4(-y_1-y_2+y_3+y_4)$
- Effet d'interaction $a_{12} = 1/4(+y_1-y_2-y_3+y_4)$

L'application numérique conduit aux résultats suivants :

- $a_0 = 1/4(+13+13+18+1) = 11.25$
- $a_1 = 1/4(-13+13 -18+1) = -4.25$
- $a_2 = 1/4(-13-13 +18+1) = -1.75$
- $a_{12} = 1/4(+13-13 -18+1) = -4.25$

Nous avons présentés sur la figure 3.12 l'effet de la densité de courant et le pH sur la brillance de nickel.

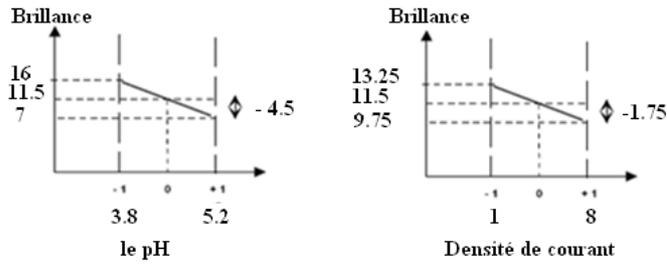


Figure 3.12. Effet de la densité de courant et le pH sur la brillance de Nickel

Les calculs effectués montrent que le pH et la densité de courant ont un effet négatif sur la brillance de nickel. L'effet de l'interaction de deux paramètres est plutôt négatif. L'équation permettant de relier la brillance et l'effet du pH, densité et leur interaction est la suivante :

$$y = 11.5 - 4.25pH - 1.75i - 4.25pHi$$

En utilisant toujours le logiciel JMP, nous avons retrouvé également la même expression de la brillance en fonction de la densité de courant et le pH. La figure 3.13 représente les effets de pH et la densité de courant sur la brillance de nickel établis par le logiciel JMP.

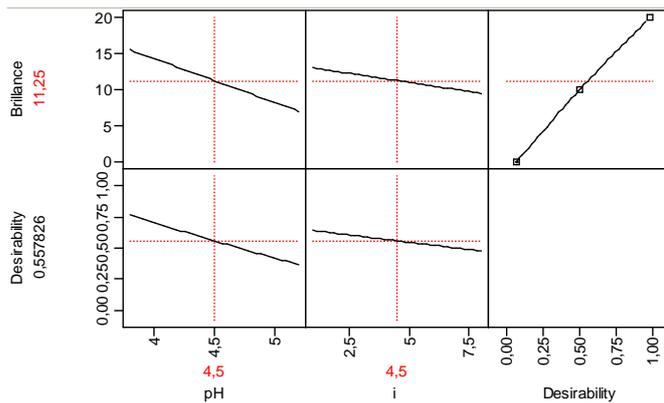


Figure 3.13. Effet du pH et la densité de courant sur la brillance de nickel

La figure 3.14 représente l'effet de l'interaction entre le pH et la densité de courant sur la brillance de nickel.

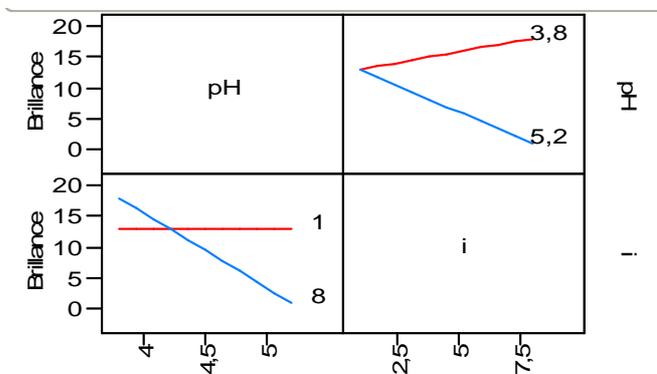


Figure 3.14. Effet d'interaction entre le pH et la densité de courant sur la brillance de nickel

D'après la figure 3.14 on peut tirer les conclusions suivantes :

- Pour une densité de courant donnée la brillance augmente en diminuant le pH.
- La brillance reste inchangée pour une densité de courant de 1 A.dm^{-2} même si on varie le pH. Cependant elle diminue en augmentant le pH pour une densité de courant de 8 A.dm^{-2} .

La figure 3.15 représente la courbe isoréponse montrant l'influence de pH et la densité de courant sur la brillance de nickel indique que la zone de brillance élevée se situe dans un domaine de pH faible et densité de courant élevée. Ce résultat obtenu sur la base de quatre expériences et en adéquation avec celui qu'on peut facilement déduire à partir des résultats expérimentaux (Tableau 3.10) mais avec un nombre élevée d'expériences; en l'occurrence 32.

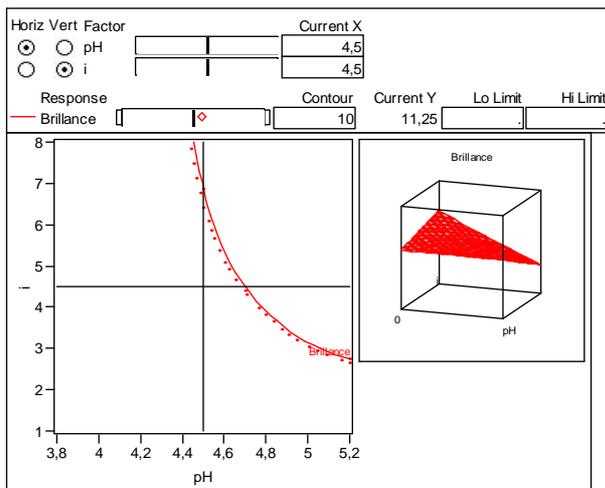


Figure 3.15. Courbe isoréponse montrant l'influence du pH et la densité de courant sur la brillance de nickel

3.3.6 Etude des coûts

Afin d'évaluer l'intérêt économique d'un additif, nous devons tenir compte de son coût. Nous avons d'abord cherché les prix de différents produits utilisés. Ils sont indiqués sur le tableau 3.13. nous avons limité à cette étude aux produits chimiques utilisés lors de l'étude de l'efficacité du tri-sodium citrate en tant que solution tampon pour substituer l'acide borique.

Tableau 3.13: Prix en Euros de différents agents tampons et brillanteurs utilisés dans ce travail (AB: Acide Borique, TSC: tri-sodium citrate, FA : formaldéhyde, BA: benzaldéhyde(BA), PEG : polyéthylène glycol, BUD : 1,4 Butyne-diol, PIC : 3 picoline.

	AB	TSC	FA	BA	PEG	BUD	PIC
Fluka 2003/2004	55.70	46.6	13.50	/	40.80	18.40	29.00
Fluka 2009/2010	/	/	25.80	38.20	/	/	/
Sigma	50.80	/	/	16.90	41.6	/	/

Aldrich 2003/2004	/	/	/	/	44.4	/	45.8
----------------------	---	---	---	---	------	---	------

Sur les tableaux 3.14 et 3.15, nous avons rapporté les coûts des bains en tenant compte des prix du tableau 3.13. Les coûts ont été calculés sur la base d'un volume de bain de 30 ml. Il correspond au volume que nous utilisons dans nos expériences au laboratoire.

Tableau 3.14 Effet de la solution tampon sur l'aspect de dépôt et valeurs du coût estimées

	Watts	Watts modifié	Mélange		
			1/1	1/2	2/1
Aspect de dépôt	Semi Brillant	brillant	Semi brillant	Semi brillant	Semi brillant
Coût	1.671	1.398	1.534	1.489	1.58

Tableau 3.15 Influence de la solution tampon sur l'efficacité des brillanters et estimation du coût

		FA (100µL)	BA (100µL)	PEG (0.02g)	BUD (0.02g)	PIC (100µL)
Le coût du brillant secondaire*(10⁺³)		1.35	3.82	0.816	0.368	2.90
Watts		1.6723	1.6748	1.671	1.671	1.673
Watts modifié		1.399	1.401	1.398	1.398	1.400
H ₃ BO ₃ + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	1/1	1.535	1.537	1.535	1.354	1.536
	1/2	1.490	1.492	1.490	1.489	1.491
	2/1	1.581	1.583	1.580	1.581	1.582

D'abord lorsque les agents tampons sont utilisés seuls sans ajout de brillanters, il est clair que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate permet de gagner en qualité du dépôt et réduire les coûts du procédé (tableaux 3.14). Cependant, quand les brillanters sont ajoutés, les résultats de dépôts ainsi que les calculs des coûts (tableaux 3.15) montrent que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate ne permet pas de gagner en qualité du dépôt et mais il contribue à la réduction des coûts du procédé.

3.4 Conclusion générale

Nous avons examiné l'influence de plusieurs additifs sur la qualité de dépôts de nickel électrolytique. Nous avons également fait une étude sur l'estimation du cout. De plus, la technique de plans d'expériences a été aussi appliquée.

Les essais que nous avons effectués sur l'électrodéposition de nickel en utilisant un mélange de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ et H_3BO_3 a montré que le tricitrate de sodium améliore un petit peu l'aspect de dépôt par rapport à celle obtenus à partir du bain de Watts. Cela est probablement dû en partie à la nature organique du citrate, la molécule de tricitrate de sodium est d'origine polyalcool (les alcools fournit une très bonne brillance au dépôt de nickel) et d'autre part l'ion de citrate réagit avec le nickel pour former le complexe citrate de nickel ce qui favorise son adsorption à la surface de cathode résultant à une inhibition de la réaction d'évolution d'hydrogène. Nous avons également testé l'influence de la nouvelle composition du bain de travail sur l'efficacité des brillanteurs secondaire de (formaldéhyde(FA), benzaldéhyde(BA), polyéthylène glycol(PEG), 1,4 Butyne-diol(BUD) et le3 picoline(PIC)). Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 3.4. Ils montrent montré que la nouvelle composition du bain apporte une très bonne brillance avec le 1,4 Butyne-diol. Cela est probablement du à l'effet synergétique du tampon et du brillanteur.

Les mouillants sont des substances tensioactives qui ont, selon leurs structures, non seulement un pouvoir émulsionnant, mais aussi ils permettent d'éviter la longue présence de bulles d'hydrogène en cour de formation dans le bain, et d'empêcher l'apparition des piqûres qui nuisent à la qualité des dépôts lorsque l'agitation est insuffisante. On dit qu'ils sont des agents antipiqûres. Pour discuter leurs effets, nous avons comparé la qualité des dépôts issus de différents bains. La composition de bain que nous avons utilisé est celle de Watts décrite précédemment. Nous avons constaté que la brillance des dépôts est améliorée par l'ajout du dodécyl sulfate de sodium que par le cétyltriméthyl ammonium bromide ou l'agitation mécanique, de plus il est évident que le mouillant influe non seulement sur la brillance mais également sur les piqûres. Nous avons donc observé une disparition totale des piqûres et une amélioration nette de la brillance lorsque le dodécyl sulfate de sodium est ajouté à 0.3 g.

Les brillanteurs que nous avons proposés après l'étude bibliographique sont: le TEG et le PEG. Les tests effectués avec ces brillanteurs ont été comparés avec d'autres tests réalisés avec le le 1,4 butyne diol: brillanteur utilisé comme référence. Nous avons constaté que les deux additifs proposés montrent un effet brillant, mais le degré de brillance varie d'un additif à l'autre. Le polyéthylène glycol montre une brillance supérieure comparativement aux 1,4butyne-diol, tandis que le triéthylène glycol donne un aspect moins brillant. La brillance maximale a été obtenue avec le polyéthylène pour une concentration de 3 g/L.

Les résultats obtenus avec la plante que nous avons choisi pour étudier ses effets brillanteurs dans le bain de Watts, utilisé pour l'électrodéposition de nickel, ont été comparées aux ceux obtenus avec les brillanteurs synthétiques en l'occurrence le glycérol et le formaldéhyde. L'étude voltampérométrique a montré que la plante exerce un effet inhibiteur sur la réaction de formation de nickel électrolytique. Ceci a été attribué aux effets des

coumarines présentes dans la plante. L'examen de la brillance et la morphologie a montré la possibilité d'obtenir des dépôts de nickel aussi uniforme et brillant avec la plante qu'avec le formaldéhyde. Ici aussi, nous ne pouvons ici détailler davantage ses résultats étant donné qu'ils vont être soumis à la publication incessamment.

Les voltampérogramme caractéristiques du bain de Watts en présence de mouillants et brillanteurs montrent clairement l'effet inhibiteur qu'exerce un brillanteur sur le processus de déposition. En effet le courant cathodique diminue significativement ce qui indique l'adsorption de molécules de brillanteurs sur la surface d'électrode conduisant à la diminution de la vitesse de décharge des cations métalliques.

Nous avons essayé d'appliquer la technique des plans d'expériences dans l'étude de la brillance de nickel électrolytique. Deux cas ont été étudiés. Dans le premier cas, la courbe isoréponse montrant l'influence de la température et la densité de courant sur la brillance de nickel indique que la zone de brillance élevée se situe dans un domaine de température et densité de courant élevées. Ce résultat obtenu sur la base de quatre expériences et en adéquation avec celui qu'on peut facilement déduire à partir des résultats expérimentaux (Tableau 3.7) mais avec un nombre élevée d'expériences; en l'occurrence 12. Dans le second cas, la courbe isoréponse montrant l'influence de pH et la densité de courant sur la brillance de nickel indique que la zone de brillance élevée se situe dans un domaine de pH faible et densité de courant élevée. Ce résultat obtenu sur la base de quatre expériences et en adéquation avec celui qu'on peut facilement déduire à partir des résultats expérimentaux (Tableau 3.10) mais avec un nombre élevée d'expériences; en l'occurrence 32.

Afin d'évaluer l'intérêt économique d'un additif, nous devons tenir compte de son coût. Nous avons limité à cette étude aux produits chimiques utilisés lors de l'étude de l'efficacité du tri-sodium citrate en tant que solution tampon pour substituer l'acide borique. D'abord lorsque les agents tampons sont utilisés seuls sans ajout de brillanteurs, il est clair que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate permet de gagner en qualité du dépôt et réduire les coûts du procédé. Cependant, quand les brillanteurs sont ajoutés, les résultats de dépôts ainsi que les calculs des coûts montrent que le remplacement de l'acide borique par le tri-sodium citrate ne permet pas de gagner en qualité du dépôt et mais il contribue à la réduction des coûts du procédé.

Il ressort de cette étude la possibilité d'obtention de dépôts de nickel électrolytique avec des produits moins polluants et moins coûteux.

3.5 Références bibliographiques

- [1] F. Wang, S. Doi, K. Hosoiri, H. Yoshida, T. Kuzushima, M. Sasadaira, T. Watanabe, Nanostructured Fe-Pd thin films for thermoelastic shape memory alloys-electrochemical preparation and characterization, *J. Electrochimica Acta* 51 (2006) 4250-4254.
- [2] Virginia Costa Kieling, Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, *J. Surface and Coatings Technology* 96 (1997) 135-139.
- [3] J. Herrero, J. Ortega, Electrodeposition of Cu-In alloys for preparing CuInS₂ thin films, *J. Solar Energy Materials*, 20, (1990) 53-65.

- [4] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, V.N. Misra, Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidicsulphate solutions, *J. Hydrometallurgy* 100 (2009) 60–64.
- [5] LU Jing, YANG Qi-hua, ZHANG Zhao, Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system, *J. Nonferrous Met. Soc.* 20(2010) 97-101.
- [6] Marzieh Sabri, Ali Asghar Sarabi, Seyedeh Maryam Naseri Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, *J. Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 566-569.
- [7] Chao Guo, Yu Zuo, Xuhui Zhao, Jingmao Zhao, Jinping Xiong, Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings, *J. Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3385–3390.
- [8] K.H. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang, S.T. Ke, The wear behaviour of electro-codeposited Ni–SiC composites, *J. Wear* 253 (2002) 994–1003.
- [9] Ewa Rudnik, Lidia Burzyn´ ska, Łukasz Dolasin´ ski, Maciej Misiak, Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *J. Applied Surface Science* 256 (2010) 7414–7420.
- [10] F. Kılı, H. Gul, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition, *J. Physicochem. Eng. Aspects* 419 (2013) 53–60.
- [11] Ming-Der Ger, Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *J. Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 67–74
- [12] Rasoul Khayyam Nekouie, Fereshteh Rashchi, Nasrollah Naseri Joda, Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis, *J. Powder Technology* 237 (2013) 554–561.
- [13] Zhigang Chen, Yiwen Tang, Lisha Zhang, Lijuan Luo, Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells, *J. Electrochimica Acta* 51 (2006) 5870–5875. [14] Setia Budi, A.R. Daud, S. Radiman, Akrajas Ali Umar, Effective electrodeposition of Co–Ni–Cu alloys nanoparticles in the presence of alkyl polyglucoside surfactant, *J. Applied Surface Science* 257 (2010) 1027–1033.
- [15] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Synergistic effect of - butyne-1,4diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits *J. Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 4571-4577.
- [16] Srinivasan, R., Ramesh Bapu, G.N.K, Effect of additives on electrodeposition of nickel from acetate bath: Cyclic voltammetric study, *J. Transactions of the Institute of Metal Finishing* 91(2013) 52-56.
- [17] J.C. Ballesteros, P. D´ıaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3686–3696.
- [18] Joo-Yul LEE, Man KIM, Sik-Chol KWON, Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers, *J. Trans. Nonferrous Met. Soc* 19(2009) 819-823.
- [19] Nicholas M. Martyak, Robert Seefeldt, Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes, *J. Electrochimica Acta* 49 (2004) 4303–4311.
- [20] M. Deepa, M. Kar, D.P. Singh, A.K. Srivastava, Shahzada Ahmad, Influence of polyethylene glycol template on microstructure and electrochromic properties of tungsten oxide, *J. Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 170–178

- [21] K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka, K. Hayashi, Copper damascene electrodeposition and additives, *J. Electroanalytical Chemistry* 559 (2003) 137-142.
- [22] M.A. Pasquale, L.M. Gassa¹, A.J. Arvia¹, Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives, *J. Electrochimica Acta* 53 (2008) 5891–5904.
- [23] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka, J.-c. Lee, Effect of additives on monovalent copper electrodeposition in ammoniacal alkaline solutions, *J. Hydrometallurgy* 133 (2013) 58–63.
- [24] B. BOZZINI, C. MELE, L. D'URZO, G. GIOVANNELLI and S. NATALI, Electrodeposition of Cu from acidic sulphate solutions in the presence of PEG: An electrochemical and spectroelectrochemical investigation – Part I, *J. Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 789–800.
- [25] L. Bonou a, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements, *J. Electrochimica Acta* 47 (2002) 4139-4148.
- [26] A. Chrzanowska, R. Mroccka, Influence of chloride anions and polyethylene glycol on the morphology of electrodeposited copper layers, *J. Electrochimica Acta* 78 (2012) 316-323.
- [27] YU Run-lan, LIU Qing-ming, QIU Guan-zhou, FANG Zheng, TAN Jian-xi, YANG, Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18(2008)1280-1284.
- [28] A.Y. El-Etre, *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 278..
- [29] Olusegun K. Abiola, J.O.E. Otaigbe, *Corrosion Science* 51 (2009) 2790.
- [30] M. Benabdellah , M. Benkaddour , B. Hammouti ,M. Bendahhou, A. Aouniti, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6212.
- [31] A.Y. El-Etre , M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy , *Corrosion Science* 47 (2005) 385.
- [32] A.Y. El-Etre, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 578.
- [33] N.O.Eddy, P.A.P.Mamza, *Portugalia Electrochimica Acta* 2009, 27(4) 443.
- [34] H.Ashassi-Sorkhabi, D.Seifzadeh, *Int.j.Electrochem.Sci International Journal of Electrochemical Science*, 1(2006)92.
- [35] M. Mouanga, L.Ricq, L.Ismaili,B.refouvelet, P.Bercot, *Surfaces & Coating Technology* 201 (2007) 7143.
- [36] M. Mouanga , L. Ricq, J. Douglade , P. Berçot , *Corrosion Science* 51 (2009) 690.
- [37] M. Mouanga , L. Ricq, G. Douglade , J.Douglade, P. Berçot, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 762.
- [38] T.Mimani,S.M.Mayanna,N.Munichandraiah, *Journal of Applied Electrochemistry* 23(1993)339.
- [39] M. Mouanga , L. Ricq, P. Berçot *Surface & Coatings Technology* 202(2008)1645.
- [40] I. Djaghout, Etude de mécanisme d'action des brillanteurs sur le dépôt électrolytique de nickel, mémoire de magister, université de Guelma 2010, p 76-89.

TACHES PREVUES ET REALISEES

Tâches prévues dans le projet	Tâches effectivement réalisées
Etude bibliographique	Oui, 100 %
Préparation du montage expérimentale adéquat	Oui, 100 %
Etablissement d'un protocole de caractérisation des boues - Mise en solution de la boue	Oui, 80 %
Analyse et caractérisations des boues issues des bains d'électrolyse de traitements des eaux	Oui, 70 %
Calcul de fonctions thermodynamiques des équilibres en question	Oui, 40 %
Analyse et caractérisations physico-chimiques des boues	Oui, 70 %
Extraction du chrome de la boue	Oui, 70 %
Etude expérimentale électrochimique de la préparation électrolytique de chrome et nickel	Oui, 80 %
Etude de la valorisation des boues issues des bains d'électrolyse	Oui, 50 %
Caractérisation des revêtements et étude de leurs propriétés	Oui, 60 %
Contribution à préparation du rapport annuel	Oui, 100 %
Etude comparative entre les extractions chimique et électrochimique	Oui, 20 %
Etude cinétique des mécanismes réactionnels	Oui, 80 %
Etude des coûts	Oui, 50 %
Essais à l'échelle pilote	Non, 00 %
Etude bibliographique complémentaire	Oui, 100 %
Manipulations complémentaires	Oui, 80 %
Contribution aux recommandations finales	Oui, 100 %
Préparation du rapport final	Oui, 100 %

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

La production scientifique obtenue à partir des travaux de ce projet est la suivante :

- Thèses de doctorat : 03 en cours
- Mémoires de magister : 02
- Publications internationales : 01 en cours
- Communications internationales : 01
- Communications nationales : 08
- Projets de fin d'études : 06

Thèses de et doctorat

Nom et Prénom de l'étudiant	Sujet de thèse	Date d'inscription	Date de soutenance	Encadreur(E) / Co-encadreur (Co)
Belbah Hayet	Isolation et caractérisation de polyphénols des plantes et étude de leurs applications électrochimiques	Novembre 2009	Juin 2014	Affoune Abed Mohamed (Co)
Djaghout Ilhem	Etude de l'influence des additifs organiques sur les propriétés des dépôts électrolytique de Nickel	Novembre 2010	Avril 2015	Affoune Abed Mohamed (E)
Dob Warda	Application de substances d'origine naturel à l'étude de l'inhibition de réactions électrochimiques	Novembre 2009	Juin 2015	Affoune Abed Mohamed (Co)

Mémoires de Magister

Nom et Prénom de l'étudiant	Sujet de mémoire	Date d'inscription	Date de soutenance	Encadreur
Derabla Tahar	Etude de l'effet de différents paramètres Physico-chimiques d'électrolyse en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome à partir des bains de chrome trivalent	30/11/2009	06 Juin 2012	Affoune Abed Mohamed
Kihal Djenat	Caractérisation et valorisation des boues issues du chromage électrolytique	30/11/2009	03 Juillet 2012	Affoune Abed Mohamed

Publications internationales

Une publication est en phase finale de préparation. Elle sera soumise très bientôt. Elle traite l'effet d'une substance naturelle sur la brillance de nickel électrolytique.

IV.3 Communications internationales

Aboubaker Lembarek, Ameer Gouassmia, Mouna Nacef, Abed Mohamed Affoune
Chromium recovery from chromic sludge
SET 2011, 10th international conference on sustainable energy technologies, 4 -7 septembre
2011, Istanbul, Turquie

Communications nationales

1. T. Derabla, A.M. Affoune et A. Cheraitia

Effet des paramètres d'électrolyse sur la dureté des dépôts de chrome issue de bain de chrome trivalent

Les deuxièmes Journées Nationales de Chimie de Annaba, JNCA 13, 9-11 avril 2013, Annaba.

2. T. Derabla, A.M. Affoune et A. Cheraitia

Effet des paramètres d'électrolyse sur la couche des dépôts de chrome issus du bain de chrome trivalent

Troisième journées thésards, JTLAIGM 2013, 17 avril 2013, Guelma, Algérie.

3. Ilhem DJAGHOUT, Tahar DRABLA, Abed Mohamed AFFOUNE,

Effet des additifs organiques sur la résistance a la corrosion des dépôts de nickel brillant.

Les deuxièmes Journées Nationales de Chimie de Annaba, JNCA 13, 9-11 avril 2013, Annaba.

4. Ilhem DJAGHOUT

Etude théorique du phénomène de fragilisation des métaux par l'hydrogène

Troisième journées thésards, JTLAIGM 2013, 17 avril 2013, Guelma, Algérie.

5. Ilhem Djaghout, Abed Mohamed Affoune

Etude de nouveaux brillanteurs pour l'amélioration de dépôt de Nickel. Deuxième Journée Thésards du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Guelma, 30-31 Mai 2012

6. Tahar Derabla, Abed Mohamed Affoune,

Revêtements électrolytiques de Chrome à partir des bains de Chrome Trivalent. Deuxième Journée Thésards du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Guelma, 30-31 Mai 2012

7. Djenet Kihal, Abed Mohamed Affoune

Extraction du Chrome et valorization de la boue issue du procédés d'électrodeposition.

Deuxième Journée Thésards du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Guelma, 30-31 Mai 2012

8. H. Belbah , H. Amira-guebailia, A.M. Affoune.

Electrodéposition du nickel en présence d'additifs naturels

Les journées thésards pour la chimie et ces applications, Guelma, 5 janvier 2012.

Projets de fin d'études

N°	Nom(s) et Prénom(s)	Sujet de mémoire	Date de soutenance	Encadreur
1	Hemaidia Asma	Élaboration de revêtement de chrome à partir du chrome trivalent complexé.	Juin 2013	Cheraitia Abdellah
2	Gouasmia Asma	Extraction du chrome et d'autres cations métalliques de la boue issue des procédés d'électrodéposition.	Juin 2012	Nacef Mouna
3	Messai Saifeddine	Influence de l'ajout du PEG lors du chromage à partir du chrome trivalent	juin 2012	Cheraitia Abdellah
4	Khalid Kahalerras	Optimisation par plans d'expériences du procédé d'élaboration de revêtements de nickel par électrolyse.	Juin 2012	Affoune Abed Mohamed
5	Lembarek Aboubaker, Gouasmia Amer	Extraction du chrome de la boue issue du procédés d'électrodépositions	Juin 2011	Nacef Mouna
6	Zerari Ramzi	Étude d'un agent tampon du bain de nickelage électrolytique	Juin 2011	Affoune Abed Mohamed

CONCLUSION GENERALE

En conclusion, beaucoup de travaux expérimentaux ont été effectués. Des résultats ont été obtenus. Les résultats obtenus, à ce jour, ont permis de clarifier un bon nombre de points relatifs à la caractérisation de la boue issue du procédé d'électrodéposition, à l'élaboration du dépôts à partir des bains de chrome trivalents et à la substitution des composants de bains d'électrolyse de nickel électrolytique.

La boue issue des procédés d'électrodéposition et fournie par l'entreprise de pelles et grue de Constantine a fait l'objet d'une investigation approfondie dans le but d'établir une caractérisation physico-chimique ainsi que d'explorer de nouvelles voies de sa réutilisation. La caractérisation physico-chimique de la boue a montré qu'elle a des propriétés très voisines de ce qui a été rapporté dans la littérature en rapport avec des boues résiduelles de procédés d'électrodéposition. Plusieurs méthodes de lixiviation ont été testées afin d'arriver à celles qui permettrait d'extraire le maximum de chrome avec des coûts amoindris. La lixiviation à l'eau et la lixiviation par les pluies acides ont été entreprises et nous avons trouvé que des concentrations à l'état de traces peuvent être drainées de la boue vers le milieu extérieur. Ce qui suggère une certaine vigilance quant au stockage de la boue. Nous avons également établis un protocole qui a permis de mettre en évidence la présence de chrome hexavalent dans la boue. Ce qui pointe du doigt un probable dysfonctionnement lors de l'opération de neutralisation-précipitation des effluents liquides au sein du Complexe de Pelles et Grue. La valorisation de la boue a, d'abord, été conduite via son utilisation comme support d'adsorption de chrome hexavalent. Les paramètres de cette adsorption ont été optimisés et l'isotherme d'adsorption a été modélisée. La deuxième voie de la valorisation de la boue par l'emploi du lixiviat obtenu pour des dépôts de chrome sur des plaques en cuivre. Les résultats obtenus sont encourageants mais nécessitent plus amples recherches.

Différents paramètres ont été explorés (Température, pH, intensité de courant, temps d'électrolyse, agitation, distance entre électrode et la composition du bain) lors du travail relatif à l'élaboration de dépôts de chrome à partir des bains de chrome trivalent (chlorures et sulfates) sur des substrats en cuivre, en vue d'obtenir des dépôts uniformes et non fissurés avec des épaisseurs appropriés. Différents bains ont été testés avec les paramètres précédents, en vue d'améliorer l'état des dépôts on a eu recours à différents additifs. L'ajout de complexant tels que : l'urée ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), acide formique (HCOOH) et urée-formiate ($\text{NH}_2\text{-CO-NH-COOH}$) qui inhibent la réaction de réduction. L'ajout de tensioactif tel que : le polyéthylène glycol (PEG) qui a pour rôle d'abaisser l'énergie de surface à la cathode. En vue de voir le mécanisme de la réaction une étude de la cinétique des réactions a été effectuée avec les différents constituants du bain. Le problème de fissuration persistant nous a incités à faire une étude complémentaire sur le phénomène de complexation des ions Cr trivalent avec les différents complexant utilisés en fonction du solvant, du pH, de la température et de la concentration en chrome trivalent. Des dépôts épais avec de épaisseurs supérieures à 100 μm ont été obtenus. Les valeurs de microdureté confirment l'épaisseur optimale obtenue avec une valeur maximale de microdureté (340

HV). Ce résultat est encourageant par rapport à ce qui a été trouvé dans la littérature. En effet, les travaux publiés dans la littérature indiquent que l'épaisseur des dépôts de chrome issus des bains de sulfate de chrome trivalents est de 30 μm . Les tests de corrosion des dépôts de chromes, dans les solutions de NaCl à 3,5 % et H₂SO₄ à 0,5 M montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les paramètres de corrosion de dépôts issus des bains de chrome trivalent et hexavalent. Cependant, il apparaît que le dépôt de chrome issu du bain de chrome trivalent résiste mieux à la corrosion dans la solution d'NaCl (milieu marin).

Nous avons examiné l'influence de plusieurs additifs sur la qualité de dépôts de nickel électrolytique. Les essais effectués en utilisant un mélange de Na₃C₆H₅O₇ et H₃BO₃ ont montré que le tricitrate de sodium améliore l'aspect de dépôt par rapport à celle obtenus à partir du bain de Watts classique. Cela est probablement dû en partie à la nature organique du citrate, la molécule de tricitrate de sodium est d'origine polyalcool. Les mouillants sont des substances tensioactives qui ont, selon leurs structures, non seulement un pouvoir émulsionnant, mais aussi ils permettent d'éviter la longue présence de bulles d'hydrogène en cour de formation dans le bain, et d'empêcher l'apparition des piqûres qui nuisent à la qualité des dépôts lorsque l'agitation est insuffisante. Nous avons testé dans cette étude l'effet de dodécyl sulfate de sodium en tant que mouillant. Nous avons observé une disparition totale des piqûres et une amélioration nette de la brillance lorsque le dodécyl sulfate de sodium est ajouté à 0.3 g. Les brillanteurs que nous avons proposés après l'étude bibliographique sont: le TEG et le PEG. Les tests effectués avec ces brillanteurs ont été comparés avec d'autres tests réalisés avec le le 1,4 butyne diol: brillanteur utilisé comme référence. Nous avons constaté que les deux additifs proposés montrent un effet brillant, mais le degré de brillance varie d'un additif à l'autre. Le polyéthylène glycol montre une brillance supérieure comparativement aux 1,4butyne-diol, tandis que le triéthylène glycol donne un aspect moins brillant. La brillance maximale a été obtenue avec le polyéthylène pour une concentration de 3 g/L. Les résultats obtenus avec la plante que nous avons choisi pour étudier ses effets brillanteurs dans le bain de Watts, utilisé pour l'électrodéposition de nickel, ont été comparées aux ceux obtenus avec les brillanteurs synthétiques en l'occurrence le glycérol et le formaldéhyde. L'étude voltampérométrique a montré que la plante exerce un effet inhibiteur sur la réaction de formation de nickel électrolytique. Ceci a été attribué aux effets des coumarines présentes dans la plante. L'examen de la brillance et la morphologie a montré la possibilité d'obtenir des dépôts de nickel aussi uniforme et brillant avec la plante qu'avec le formaldéhyde. Ici aussi, nous ne pouvons ici détailler davantage ses résultats étant donné qu'ils vont être soumis à la publication incessamment. Les voltampérogramme caractéristiques du bain de Watts en présence de mouillants et brillanteurs montrent clairement l'effet inhibiteur qu'exerce un brillanteur sur le processus de déposition. En effet le courant cathodique diminue significativement ce qui indique l'adsorption de molécules de brillanteurs sur la surface d'électrode conduisant à la diminution de la vitesse de décharge des cations métalliques.

Il ressort de cette étude la possibilité d'obtention de dépôts de nickel électrolytique avec des produits moins polluants et moins coûteux. Des dépôts de chrome issu du bain de chrome trivalent épais avec de épaisseurs supérieures à 100 μm ont été obtenus. La valorisation de la boue issue des traitements de surfaces est possible.

BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques de la partie : Boue de traitement de surfaces

- [1] Benaben P, Techniques de l'ingénieur (le chromage), M1615
- [2] Documentation du complexe (SOFAME exé C.P.G. de Constantine).
- [3] Erdemand M, Tumen F, A Study on Dissolution Properties of the Sludges from Cr(VI) Reduction–Precipitation Processes, JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering Vol. A39, No. 1, pp. 253–267, 2004
- [4] Świerk K, Bielicka A, Bojanowska I, Maćkiewicz Z, Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 3 (2007), 447-451, Investigation of Heavy Metals Leaching from Industrial Wastewater Sludge.
- [5] Shen S B., Tayagi R D, Blais J F, Extraction of Cr (III) and other metals from tannery sludge by mineral acids, Taylor francis online, V 22, 2011.
- [6] Jeffery G H, Basset J, Mendham J, Denny R.C, Quantitative chemical analysis (VOGEL en anglais), google books.
- [7] Protocole de TP de l'université 8 mai 1945 de Guelma.
- [8] Lespagnol G, thèse de doctorat ; Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir de sols contaminés sur des sites de traitement du bois, 2003
- [9] Chen M and Ma L Q, Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 65:491–499 (2001).
- [10] Détermination du chrome hexavalent : méthode colorimétrique, MA. 200 – CrHex 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 10 p.
- [11] Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 17p.
- [12] Jeffery G H, Basset J, Mendham J, Denny R C, Quantitative chemical analysis (VOGEL en anglais), google books.
- [13] Rachid Abdou Zerhouni. Flore algale des eaux usées de la ville de Fès et étude de la capacité de certaines espèces à éliminer la charge azotée, phosphatée et quelques métaux lourds (Chrome et Cadmium). Thèse de doctorat.
- [14] BENHADJI A, mémoire de magistère ; élimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique, février 2008.
- [15] Abreu M A, Toffoli S M, Characterization of a chromium-rich tannery waste and its potential use in ceramics, Ceramics International 35 (2009) 2225–2234.
- [16] Kilic E, Font J, Puig R, Colak S, Celik D, Chromium recovery from tannery sludge with saponin and oxidative remediation, Journal of Hazardous Materials 185 (2011) 456–462
- [17] Talidi A, Thèse de doctorat ; Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, juin 2006.
- [18] Qian G, Yang X, Dong S, Zhou J, Sun Y, Xu Y, Liu Q, IR Stabilization of chromium-bearing electroplating sludge with MSWI fly ash-based Friedel matrices.
- [19] Teresa P, Torres N, Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, JHazard B128 (2006), 39–43.

- [20] Gaber S.E, Rizk M S, Yehia M M, Extraction of certain heavy metals from sewage sludge using different types of acids, *Biokemistrie*, V 23, Nigeria.2011.
- [21] Oliveira P C, Rosa M C, Gonçalves L, Nogueira A, Acid leaching of leather tanning sludges, *Matériaux science forum*, V 758- 762, June 2008.
- [22] Thème de magistère ; Etude de l'effet de différents paramètres physico-chimique d'électrolyse en vue de la préparation de revêt électrolytique de chrome à partir des bains de chrome trivalent. Présentée par Mr. Derabla T.
- [23] Perrin L, Bourgois J, Piégeage du Cr^{6+} par les boues d'hydroxydes métalliques, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte.

Références bibliographiques de la partie : Chromage électrolytique

- [1] P. Benaben, Chromage M1615, traité Matériaux métalliques.
- [2] B. Li, A. Lin et F. Gan, Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2578–2586
- [3] Y.B. Song et D.-T. Chin Current efficiency and polarization behavior of trivalent chromium electrodeposition process. *Electrochimica Acta* 48 (2002) 349-356(mol.l⁻¹)
- [4] Z. Zeng, A. Liang et J. Zhang. A Review of Recent Patents on Trivalent Chromium Plating. *Recent Patents on Materials Science* 2009, 2, 50-57
- [5] Z. Zeng, L. Wang, A. Liang et J. Zhang, Tribological and electrochemical behavior of thick Cr-C alloy coatings electrodeposited in trivalent chromium bath as an alternative to conventional Cr coatings. *Electrochimica Acta* 52 (2006) 1366–1373
- [6] S. Ghaziof, M.A. Golozar et K. Raeissi, Characterization of as-deposited and annealed Cr-C alloy coatings produced from a trivalent chromium bath. *Journal of Alloys and Comp* 496 (2010) 164–168
- [7] F.I. Danilov, V.S. Protsenko, V.O. Gordiienko, S.C. Kwon, J.Y. Lee et M. Kim, Nanocrystalline hard chromium electrodeposition from trivalent chromium bath containing carbamide and formic acid: Structure, composition, electrochemical corrosion behavior, hardness and wear characteristics of deposits. *Applied Surface Science* 257 (2011) 8048–8053
- [8] A. Janin. Développement d'un procédé chimique de décontamination de bois usagé traité à l'arséniate de cuivre chromaté. Thèse de doctorat (Ph.D). Univ. Québec (Mai 2009) 10-11.
- [9] G. Saravanan et S. Mohan, Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques. *Corrosion Science* 51 (2009) 197–202
- [10] S.C. Kwon, M. Kim, S.U. Park, D.Y. Kim, D. Kima, K.S. Nam et Y. Choi, Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths. *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 151–156
- [11] C.A. Huang, C.K. Lin et C.Y. Chen, CHEN. Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr-Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3686–3691
- [12] C.A. Huang, C.K. Lin et Y.H. Yeh, Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 139–145

- [13] Z. Abdel Hamid, Electrodeposition of black chromium from environmentally electrolyte based on trivalent chromium salt. *Surface & Coatings Technology*. *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 3442–3449
- [14] C.A. Huang, C.Y. Chen, C.C. Hsu et C.S. Lin, Characterization of Cr–Ni multilayers electroplated from a chromium(III)–nickel(II) bath using pulse current. *Scripta Materialia* 57 (2007) 61–64
- [15] A.G. Dolati, M. Ghorbani et A. Afshar, The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 105–110
- [16] X.K. HE, G.Z. QIU, B.Z. CHEN, N.B. ZHOU, L.Y. WU et L.J. XU, Process of pulse electrodeposition nanocrystalline chromium from trivalent chromium bath. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17(2007) s685-s691
- [17] R. Giovanardi et G. Orlando, Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 3947–3955
- [18] V. Protsenko et F. Danilov, Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from formate and oxalate solutions of Cr(III) compounds. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5666–5672
- [19] N.V. Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J. Shin, B.T. Huy et Y.I. Lee, Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. *Microchemical Journal* 99(2011)7–14
- [20] J.Y. LEE, M. KIM et S.C. KWON, Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19(2009) 819-823
- [21] S. Surviliene, V. Jasulaitiene, O. Nivinskiene et A. Cesuniene, Effect of hydrazine and hydroxylaminophosphate on chrome plating from trivalent electrolytes. *Applied Surface Science* 253 (2007) 6738–6743
- [22] B. Li, A. Lin, X. Wu, Y. Zhang et F. Gan, Electrodeposition and characterization of Fe–Cr–P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 93–101
- [23] S. Survilienė, V. Jasulaitienė, A. Češūnienė et A. Lisowska-Oleksiak, The use of XPS for study of the surface layers of Cr–Co alloy electrodeposited from Cr(III) formate–urea baths. *Solid State Ionics* 179 (2008) 222–227
- [24] H. Yu, B.n Chen, H. Wu, X. Sun et B. Li, Improved electrochemical performance of trivalent-chrome coating on Al 6063 alloy via urea and thiourea addition. *Electrochimica Acta* 54 (2008) 720–726
- [25] V. Zin et M. Dabala, Iron–chromium alloy nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry: Synthesis and characterization. *Acta Materialia* 58 (2010) 311–319
- [26] H. Adelkhani et M.R. Arshadi, Properties of Fe–Ni–Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds* 476 (2009) 234–237
- [27] M. CANTUEL, *Communications intermétalliques Ln(III) - Cr(III) dans des triples hélices auto-assemblées inertes*, thèse de docteur, université de Genève, 2005.
- [28] A.TALIDI « Étude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée », thèse de doctorat, université Mohammed v – agdal, 2006.
- [29] M.HADJADJ, études électrochimiques de la réactivité de quelques composés 1,2-dithioliques : copolymérisation avec l'aniline et interaction avec des métaux, thèses de docteur, université Kasdi Merbah –Ouargla, 2010.

[30] N.V. Phuong et al. / *Microchemical Journal* 99 (2011) 7-14.

Références bibliographiques de la partie : Nickelage électrolytique

- [1] F.Wang, S. Doi, K.Hosoi, H.Yoshida, T.Kuzushima, M.Sasadaira, T.Watanabe, Nanostructured Fe-Pd thin films for thermoelastic shape memory alloys-electrochemical preparation and characterization, *J. Electrochimica Acta* 51 (2006) 4250-4254.
- [2] Virginia Costa Kieling, Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, *J. Surface and Coatings Technology* 96 (1997) 135-139.
- [3] J. Herrero, J. Ortega, Electrodeposition of Cu-In alloys for preparing CuInS₂ thin films, *J. Solar Energy Materials*, 20, (1990) 53-65.
- [4] U.S. Mohanty, B.C. Tripathy, S.C. Das, P. Singh, V.N. Misra, Effect of sodium lauryl sulphate (SLS) on nickel electrowinning from acidicsulphate solutions, *J. Hydrometallurgy* 100 (2009) 60–64.
- [5] LU Jing, YANG Qi-hua, ZHANG Zhao, Effects of additives on nickel electrowinning from sulfate system, *J. Nonferrous Met. Soc.* 20(2010) 97-101.
- [6] Marzieh Sabri, Ali Asghar Sarabi, Seyedeh Maryam Naseri Kondelo, The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings, *J. Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 566-569.
- [7] Chao Guo, Yu Zuo, Xuhui Zhao, Jingmao Zhao, Jinping Xiong, Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings, *J. Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3385–3390.
- [8] K.H. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang, S.T. Ke, The wear behaviour of electro-codeposited Ni-SiC composites, *J. Wear* 253 (2002) 994–1003.
- [9] Ewa Rudnik, Lidia Burzyn´ ska, Łukasz Dolasin´ ski, Maciej Misiak, Electrodeposition of nickel/SiC composites in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *J. Applied Surface Science* 256 (2010) 7414–7420.
- [10] F. Kılı, H. Gul, S. Aslan, A. Alp, H. Akbulut, Effect of CTAB concentration in the electrolyte on the tribological properties of nanoparticle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition, *J. Physicochem. Eng. Aspects* 419 (2013) 53–60.
- [11] Ming-Der Ger, Electrochemical deposition of nickel/SiC composites in the presence of surfactants, *J. Materials Chemistry and Physics* 87 (2004) 67–74
- [12] Rasoul Khayyam Nekouie, Fereshteh Rashchi, Nasrollah Naseri Joda, Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis, *J. Powder Technology* 237 (2013) 554–561.
- [13] Zhigang Chen, Yiwen Tang, Lisha Zhang, Lijuan Luo, Electrodeposited nanoporous ZnO films exhibiting enhanced performance in dye-sensitized solar cells, *J. Electrochimica Acta* 51 (2006) 5870–5875. [14] Setia Budi, A.R. Daud, S. Radiman, Akrajas Ali Umar, Effective electrodeposition of Co-Ni-Cu alloys nanoparticles in the presence of alkyl polyglucoside surfactant, *J. Applied Surface Science* 257 (2010) 1027–1033.
- [15] E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis, Synergistic effect of - butyne-1,4diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits *J. Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 4571-4577.

- [16] Srinivasan, R., Ramesh Bapu, G.N.K, Effect of additives on electrodeposition of nickel from acetate bath: Cyclic voltammetric study, *J. Transactions of the Institute of Metal Finishing* 91(2013) 52-56.
- [17] J.C. Ballesteros, P. D'iaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega, G. Trejo, Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 20000, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3686–3696.
- [18] Joo-Yul LEE, Man KIM, Sik-Chol KWON, Effect of polyethylene glycol on electrochemically deposited trivalent chromium layers, *J. Trans. Nonferrous Met. Soc* 19(2009) 819-823.
- [19] Nicholas M. Martyak, Robert Seefeldt, Additive-effects during plating in acid tin methanesulfonate electrolytes, *J. Electrochimica Acta* 49 (2004) 4303–4311.
- [20] M. Deepa, M. Kar, D.P. Singh, A.K. Srivastava, Shahzada Ahmad, Influence of polyethylene glycol template on microstructure and electrochromic properties of tungsten oxide, *J. Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 170–178
- [21] K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka, K. Hayashi, Copper damascene electrodeposition and additives, *J. Electroanalytical Chemistry* 559 (2003) 137-142.
- [22] M.A. Pasquale, L.M. Gassa¹, A.J. Arvia¹, Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives, *J. Electrochimica Acta* 53 (2008) 5891–5904.
- [23] T. Oishi, M. Yaguchi, K. Koyama, M. Tanaka, J.-c. Lee, Effect of additives on monovalent copper electrodeposition in ammoniacal alkaline solutions, *J. Hydrometallurgy* 133 (2013) 58–63.
- [24] B. BOZZINI, C. MELE, L. D'URZO, G. GIOVANNELLI and S. NATALI, Electrodeposition of Cu from acidic sulphate solutions in the presence of PEG: An electrochemical and spectroelectrochemical investigation – Part I, *J. Journal of Applied Electrochemistry* 36 (2006) 789–800.
- [25] L. Bonou a, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements, *J. Electrochimica Acta* 47 (2002) 4139-4148.
- [26] A. Chrzanowska, R. Mroczka, Influence of chloride anions and polyethylene glycol on the morphology of electrodeposited copper layers, *J. Electrochimica Acta* 78 (2012) 316-323.
- [27] YU Run-lan, LIU Qing-ming, QIU Guan-zhou, FANG Zheng, TAN Jian-xi, YANG, Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18(2008)1280-1284.
- [28] A.Y. El-Etre, *Materials Chemistry and Physics* 108 (2008) 278..
- [29] Olusegun K. Abiola, J.O.E.Otaigbe, *Corrosion Science* 51 (2009) 2790.
- [30] M. Benabdellah , M. Benkaddour , B. Hammouti ,M. Bendahhou, A. Aouniti, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6212.
- [31] A.Y. El-Etre , M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy , *Corrosion Science* 47 (2005) 385.
- [32] A.Y. El-Etre, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 578.
- [33] N.O.Eddy, P.A.P.Mamza, *Portugalia Electrochimica Acta* 2009, 27(4) 443.
- [34] H.Ashassi-Sorkhabi, D.Seifzadeh, *Int.j.Electrochem.Sci International Journal of Electrochemical Science*, 1(2006)92.
- [35] M. Mouanga, L.Ricq, L.Ismaili,B.refouvelet, P.Bercot, *Surfaces & Coating Technology* 201 (2007) 7143.
- [36] M. Mouanga , L. Ricq, J. Douglade , P. Berçot , *Corrosion Science* 51 (2009) 690.

- [37] M. Mouanga , L. Ricq, G. Douglade , J.Douglade, P. Berçot, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 762.
- [38] T.Mimani,S.M.Mayanna,N.Munichandraiah, Journal of Applied Electrochemistry 23(1993)339.
- [39] M. Mouanga , L. Ricq, P. Berçot Surface & Coatings Technology 202(2008)1645.
- [40] I. Djaghout, Etude de mécanisme d'action des brillanteurs sur le dépôt électrolytique de nickel, mémoire de magister, université de Guelma 2010, p 76-89.

Annexe

Pièces justificatives scannées

Mémoires de Magister

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

*Etude de l'effet de différents paramètres
Physico-chimiques d'électrolyse en vue de la
préparation de revêtements électrolytiques de chrome à
partir des bains de chrome trivalents*

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Présenté par : Tahar DERABLA

Devant le jury:

Hamid SATHA	Professeur	Université de Guelma	Président
Abed Mohamed AFFOUNE	Professeur	Université de Guelma	Rapporteur
Abderrafik NEMAMCHA	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur
Achour SERIDI	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur

Juin 2012



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة 08 ماي 45 قـالمة

محضر مداوات لجنة مناقشة رسالة الماجستير
كلية العلوم والتكنولوجيا

يوم : من شهر سنة
ناقش علنا السيد: د. رابطة الطاهر
المولود بتاريخ: 1971/08/11 بـ : هيليو بوليس، قالمة
و المتحصل على معدل 14.47 خلال السنة الأولى ماجستير (مرسوم 98-254)
رسالة لنيل درجة : الماجستير .
شعبة: هندسة الطرائق تخصص: هندسة المواد

عنوانها: Etude de l'effet de différents paramètres physico-chimique
d'électrolyse en vue de la préparation de revêtements électrolytiques de chrome
à partir des bains de chrome trivalent.

أمام لجنة مكونة من :

الرقم	الاسم و اللقب	الدرجة	الجامعة الأصلية	الصفة	التوقيع
01	سطحة حميد	أستاذ دكتور	قالمة	رئيسا	
02	غفون عابد محمد	أستاذ دكتور	قالمة	مقررا	
03	نمامشة عبد الرفيق	أستاذ محاضر، أ	قالمة	عضوا	
04	سريدي عاشور	أستاذ محاضر، أ	قالمة	عضوا	

بعد المناقشة العلنية و المداوات السرية يمنح المترشح علامة : 17.50 وتقتدرح اللجنة على السيد وزير
التعليم العالي و البحث العلمي منح المترشح درجة: ماجستير (مرسوم 98-254)

بمعدل و تقدير


نائب رئيس الجامعة المكلف بالتكوير و التكوين المتواصل و الشؤون الإدارية
والتعليمية
المستشار :


عميد الكلية

رئيس القسم

الأستاذ المساعد : غفون عابد محمد
رئيس قسم هندسة الطرائق

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER



**CARACTERISATION ET VALORISATION DES BOUES
ISSUES DU CHROMAGE ELECTROLYTIQUE**

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Présenté par : Djenet Kihal



Devant le jury :

M. E. H. Benhamza	Professeur	Université de Guelma	Président
A.M. Affoune	Professeur	Université de Guelma	Rapporteur
H. Guebailia	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur
Y. Lahiouel	M.C.A.	Université de Guelma	Examineur

Promotion : 2011/2012

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة 08 ماي 45 قـالمة

محضر مداولات لجنة مناقشة رسالة الماجستير
كلية العلوم والتكنولوجيا

يوم: 03 من شهر سنة
ناقش علنا السيد(ة): كيجل جنات
المولودة بتاريخ: 1981/06/30 بـ: قسنطينة
و المتحصلة على معدل 12.71 خلال السنة الأولى ماجستير (مرسوم 98-254)
رسالة لنيل درجة: الماجستير.
شعبة: هندسة الطرائق تخصص: هندسة المواد

عنوانها: Caractérisation et valorisation des boues issues du chromage électrolytique

أمام لجنة مكونة من :

الرقم	الاسم و اللقب	الدرجة	الجامعة الأصلية	الصفة	التوقيع
01	بن حمزة محمد الحسين	أستاذ دكتور	قالمة	رئيسا	
02	عقون عابد محمد	أستاذ دكتور	قالمة	مقررا	
03	قيابلية حبيبة	أستاذ محاضر أ	قالمة	عضوا	
04	لحيوال ياسمينة	أستاذ محاضر أ	قالمة	عضوا	

بعد المناقشة العلنية و المداولات السرية يمنح المترشح علامة : 17,25 وتقرح اللجنة على السيد وزير
التعليم العالي والبحث العلمي منح المترشح درجة: ماجستير (مرسوم 98-254)

بمعدل 14,92 و تقدير
.....

نائب رئيس الجامعة المكلف بالتكوين العالي
والتكوين المتواصل والشهادات

.....
نائب رئيس الجامعة المكلف بالتكوين العالي
والتكوين المتواصل والشهادات
.....

عميد الكلية

رئيس القسم

الأستاذ الدكتور: عقون عابد محمد
رئيس قسم هندسة الطرائق و التكنولوجيات
.....



SET2011, 10th International Conference on Sustainable Energy Technologies, İstanbul, TÜRKİYE, 4-7 Sep. 2011

CHROMIUM RECOVERY FROM CHROMIC SLUDGE

Aboubaker LEMBAREK, Amour GOUASSMIA, Mouna NACEF, Abed Mohamed AFFOUNE

Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Département de Génie des Procédés, Université 8 mai 1945, BP 401, Guelma, Algeria
Tel.: + 213 37 21 58 52
Fax: + 213 37 20 72 68
e-mail: nacef2010@yahoo.fr

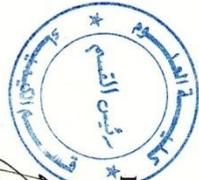
Abstract

Hexavalent chromium is recognized as a potent toxic and carcinogenic species for a variety of organisms. It is largely used in electroplating processes. Despite the reduction of chromate into trivalent chromium which is then precipitated and collected as a solide sludge, the problem is not definitely resolved. This sludge is not treated but stocked in watertight containers. The objective of this work is to use a simple method to extract chromium from electroplating sludge. The principal aim is to recover chromium to reuse it in the electroplating bath and also to find an issue to this environmental pollute. An acidic leaching was performed using HCl and HNO₃ at different amounts. Several parameters were optimized such as the acid concentration, contact time and temperature. We have found that we can extract and recover chromium from chromic sludge with a simple and low-cost technique giving a high efficiency.

Keywords: Chromium; Electroplating sludge, leaching

Communications nationales

Remarque : Les justificatifs certaines communications nationales ne sont pas attachés ci-dessous. Cependant Ils sont insérés dans la version papier du rapport.

	
<p>UNIVERSITE BADJI MOKHTAR DE ANNABA FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE CHIMIE</p>	
<p>Deuxièmes Journées Nationales de Chimie de Annaba – JNCA'13 9,10 et 11 avril 2013</p>	
<p>ATTESTATION DE PARTICIPATION</p>	
<p>Le Président des deuxièmes journées nationales de chimie de Annaba, atteste que Monsieur DEFABLA Tahar, a présenté une communication sous forme Affichée intitulée :</p>	
<p>Effet des paramètres d'ELECTROLYSES SUR LA DURETE DES DEPOTS DE CHROME ISSU DU bain de chrome trivalent</p>	
<p>Co-auteurs : Abed Mohamed Afroune et Abdallah Cheratifa</p>	
<p>Le Président de séance R. Tahar</p> 	<p>Le Président des JNCA'13</p>   <p>المختار تقريباً كمال</p>



Université 8 Mai 1945 Guelma
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
مركز التحاليل الصناعية و هندسة المواد

Troisième Journée Thésards du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
17 Avril 2013



Attestation

Le président du comité d'organisation de la 3^{ème} Journée Thésards JTLAIGM 2013

atteste que :

Mr : **Tahar DERABLA** a présenté une communication affichée, intitulée :

EFFET DES PARAMETRES D'ELECTROLYSES SUR LA COUCHE DES DEPOTS DE CHROME ISSU DU BAIN DE CHROME TRIVALENT

Co-auteurs : A.M.AFFOUNE, A.CHERAITIA

Président du comité d'organisation

Dr. A. NEMAMCHA



Directeur du laboratoire

أعضاء: مسعود الحشير
الأستاذ: بين حمزة محمد العيسوي



Université 8 Mai 1945 Guelma
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
مخبر التحاليل الصناعية و هندسة المواد



Attestation

La présidente du comité d'organisation des journées thésard **JTLAIGM 2012** atteste que :

Mme : **Ilhem DJAGHOUT** a présenté une communication orale, intitulée : **ETUDE DE NOUVEAUX BRILLANTEURS POUR L'AMELIORATION DE DEPOT DE NICKEL.**

Co-auteurs : A. Mohamed Affoune

Présidente du comité d'organisation

Directeur du laboratoire



ETUDE DE NOUVEAUX BRILLANTEURS POUR L'AMELIORATION DE DEPOT DE NICKEL

Ilhem DJAGHOUT, A. Mohamed Affoune
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des matériaux, Université 8 Mai 1945-Guelma
Ksouril@hotmail.com, affoume2@gmail.com

Résumé :

Le besoin d'améliorer les revêtements pour une meilleure adaptation aux applications diverses, a permis le développement des dépôts électrolytiques, par l'incorporation des additifs organiques dans le bain de base.

Dans ce travail nous avons étudié le traitement de surface métallique par nickelage électrolytique. Notre objectif est d'améliorer la brillance. Dans ce contexte nous avons testé de nouveaux additifs pouvant améliorer leurs brillances et leurs propriétés anticorrosifs. Les techniques de caractérisations utilisées sont celle de la voltampérométrie et la microscopie électronique à balayage.

Les résultats obtenus ont révélé qu'il y a une relation entre la brillance de dépôt et sa cinétique de formation. L'étude de l'adsorption a confirmé que la brillance de dépôt est due en partie aux taux de recouvrement élevé. L'analyse de l'état de surface par la microscopie électronique montre une meilleure compacité avec des tailles des grains plus faible pour les dépôts brillants.

Mots clés: revêtement, nickelage électrolytique, électrodéposition, additifs.



Référence

- [1] K.R. Marikkannu, G. P. Kalaignan, T. Vasudevan, J.A Compounds 438 (2008) 332-336.
- [2] U.S.Mohanty, B.C. Tripathy, P.Singh and S.C.DAS, J.ap electrochem 31(2001) 579-583.
- [3] H P Sachin, Ganesha Anesha Achary, Y. Arthoba Naik and T. V. Venkatesha, J. Indian Academy of Sciences 00(2007) 57-63.



Université 8 Mai 1945 Guelma
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux
مخبر التحاليل الصناعية و هندسة المواد



Attestation

La présidente du comité d'organisation des journées thésard JTLAIGM 2012 atteste que :

Mr: **Tahar DERABLA** a présenté une communication orale, intitulée : **REVETEMENTS**

ELECTROLYTIQUES DE CHROME A PARTIR DES BAINS DE CHROME TRIVALENT

Co-auteurs : Abed Mohamed AFFOUNE

Présidente du comité d'organisation

Directeur du laboratoire



إمضاء: مسليو الخوي
المستاذ: ابن حمزة محمد الحسين

REVETEMENTS ELECTROLYTIQUES DE CHROME A PARTIR DES BAINS DE CHROME TRIVALENT

Tahar DERABLA¹, Abed Mohamed AFFOUNE²
Laboratoire d'Analyses industrielles et Génie des Matériaux (LAIGM), Université 8 Mai 1945 Guelma
¹youcefderabla@yahoo.fr
²affoune2@yahoo.fr

Résumé :

Des dépôts de chrome ont été élaborés à partir des bains de chrome trivalent contenant le chlorure de chrome trivalent ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme source d'ion de chrome, les chlorures de l'ammonium et de sodium (NH_4Cl et NaCl) en tant que des électrolytes supports, l'acide formique et l'urée (HCOOH et $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) comme agents complexants et l'acide borique (H_3BO_3) jouant le rôle d'un agent tampon. Nous avons étudié l'influence des paramètres physico-chimiques sur l'épaisseur et la microdureté des dépôts de chrome. Les résultats obtenus montrent que les dépôts de chrome élaborés dans les conditions optimales citées ci-dessous sont uniformément étalés sur toute la surface, d'un aspect peu brillant, d'une épaisseur de la couche de chrome allant jusqu'à 25 μm et d'une microdureté de 1241 HV:

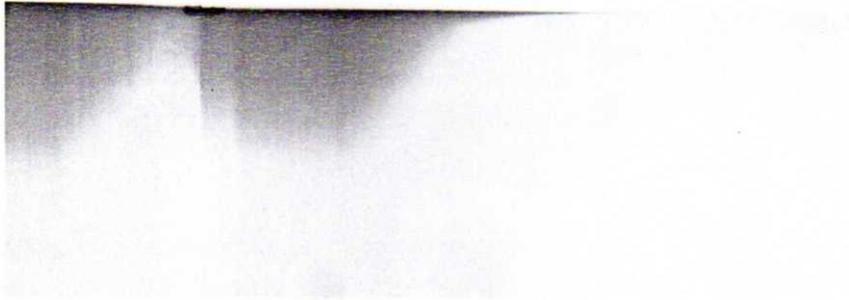
- La température du bain : 30 °C.
- L'intensité de courant : 0,3 A.
- pH du bain : 0,5 + 1,22.
- La distance entre les électrodes : 0,6 + 0,8 cm;
- La vitesse d'agitation du bain : 0 + 60 tours/minute;
- Le temps d'électrolyse : 15 + 18 minutes.

L'étude par voltampérométrie cyclique montre que la complexation par le mélange d'urée et d'acide formique inhibe considérablement la réaction de réduction. Ceci peut expliquer la bonne qualité des dépôts de chrome obtenu à partir du bain du mélange des complexants. Les tests de corrosion montrent que les dépôts de chrome issus des bains de chrome trivalent résistent mieux à la corrosion que ceux issus des bains de chrome hexavalent dans la solution de NaCl à 3,5 %.

Mots-clés : *Electrodéposition de Chrome, voltampérométrie cyclique, microdureté, corrosion*

Références :

- [1] B. Li, A. Lin et F. Gan, Preparation and characterization of Cr-P coatings by electrodeposition from trivalent chromium electrolytes using malonic acid as complex. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2578-2586.
- [2] C.A. Huang, Y.W. Liu et C.H. Chang, The hardening mechanism of a chromium-carbon deposit electrodeposited from a trivalent chromium-based bath. Thin Solid Films 517 (2009) 4902-4904.
- [3] N.V. Phuong, S.C. Kwon, J.Y. Lee, J. Shin, B.T. Huy et Y.I. Lee, Mechanistic study on the effect of PEG molecules in a trivalent chromium electrodeposition process. Microchemical Journal 99 (2011) 7-14.



EXTRACTION DU CHROME ET VALORISATION DE LA BOUE ISSUE DU PROCEDE D'ELECTRODEPOSITION

Djenet KIHAL⁽¹⁾, Mouna NACEF et Abed Mohamed AFFOUNE⁽²⁾
Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (L.A.I.G.M)
Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie
⁽¹⁾ E-mail : k_djenet@yahoo.fr ⁽²⁾ E-mail : affoune2@gmail.com

Résumé :

Dans ce travail, nous avons étudié les effluents issus des ateliers de chromage situé à Ain Smara — Constantine. L'objectif visé est l'extraction du chrome contenu dans la boue et aussi utilisation de la boue comme adsorbant.

La présente étude comporte donc deux parties :

La première concerne l'établissement des conditions optimales d'extraction du Cr^{+3} à partir des boues de traitement de surfaces. La seconde est consacrée à la valorisation de la boue issue du traitement de surface par l'utilisation en tant qu'adsorbant du Cr^{+6} contenu dans les effluents liquides des bains.

Les résultats de ces travaux montrent qu'une perspective prometteuse se profile quant à l'utilisation efficace de la boue de traitement de surface.

Mots-clés : La boue de chromage, extraction du chrome, valorisation de la boue, adsorption.



Références:

- [1] A. BENHADJI, Elimination du chrome des boues résiduelles par voie électrochimiques, mémoire de magister de l'université M'HAMED BOUGARA, BOUMERDES, 2008
- [2] P.L. BOURGOIS, Piégeage du Cr^{+6} par les boues d'hydroxydes métalliques, Colloque Eau, Déchets et Développement Durable, 28 - 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte.
- [3] S. SHEN, Enlèvement et récupération du chrome III des boues de tannerie, Thèse de Doctorat de l'université de Québec, juin 2002.

Projets de fin d'études

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Génie chimique

Présenté par :

HAMAIDIA Asma



Élaboration de revêtement du chrome à partir du chrome trivalent complexé

Sous la Direction de :

Dr. CHERAITIA Abdallah

Mai 2013

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

**APPLICATION DES PLANS D'EXPERIENCES
A L'ETUDE DE LA BRILLANCE
DU NICKEL ELECTROLYTIQUE**

Filière : Génie des Procédés
Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés: Génie Chimique

Présenté par :
Khalid Kahalerras

Sous la direction de :
Pr. Abed Mohamed Affoune

Juin 2012



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

***Extraction du chrome et d'autres cations métalliques
de la boue issue des procédés d'électrodéposition.***

Filière : Génie des Procédés
Spécialité: Génie des Procédés: Génie Chimique

Présenté par :
Gouasmia Asma

Sous la direction de :
Dr Mouna NACEF

Juin 2012



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude

2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des matériaux et traitement de surfaces

Présenté par :

**LEMBAREK Aboubaker
GOUASMIA Amer**

Extraction du chrome de la boue issue du procédé d'électrodéposition

Sous la Direction de :

Mme M.NACEF

Juin 2011



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes
2^{ème} Année Master

***Influence de l'ajout du PEG lors du chromage à partir du
chrome trivalent***

Filière : Génie des Procédés
Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés ; Génie Chimique

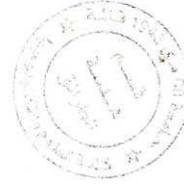
Présenté par :
Saif Eddine MESSAI

Sous la direction de :
Dr CHERAITIA ABDALLAH

Juin 2012



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma
Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie des procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER

**THEME: ETUDE D'UN AGENT TAMPON DU BAIN DE
NICKELAGE ELECTROLYTIQUE**

Filière : Génie des procédés

Option: Matériaux et génie des procédés: Matériaux et traitements de surfaces

Année 2011

Par

ZERARI Ramzi



Encadreur:

AFFOUNE Abed Mohamed, Professeur, Université 08 mai 1945 - Guelma

Information financière

Nous avons consommé pratiquement la totalité du budget de la première tranche de 1 050 000,00 DA. Il est difficile d'estimer à ce jour la consommation de la deuxième tranche de 450 000,00 DA.

Chapitre	Article	Intitulés des postes de dépenses	Crédits 2012	Consommation 2013
A.I		REMBOURSEMENT DES FRAIS		
	01	Frais de mission et de déplacement en Algérie et à l'étranger		
	02	Rencontres scientifiques: Frais d'organisation, d'hébergement, de restauration et de transport		
	03	Honoraires des enquêteurs		
	04	Honoraires des guides		
	05	Honoraires des experts et consultants		
	06	Frais d'études, de travaux et de prestation réalisés pour le compte de l'entité		
A.II		MATERIEL ET MOBILIER		
	01	Matériels et instruments scientifiques et audiovisuels	600 000,00	590 077,80
	02	Renouvellement du matériel informatique , achat accessoires , logiciels et consommable informatique	250 000,00	210 000,00
	03	Mobilier de laboratoire		
	04	Entretien et réparation		
A.III		FOURNITURES		
	01	Produits chimiques	200 000,00	239 335,20
	02	Produits consommables		
	03	Composants électroniques, mécaniques et audio-visuels		
	04	Papeterie et fournitures de bureau		
	05	Périodiques		
	06	Documentation et Ouvrages de recherche		
	07	Fournitures des besoin de laboratoires (animaux , plantes, etc ,,,)		
A.IV		CHARGES ANNEXES		
	01	Impression et édition		
	02	Affranchissement postaux		
	03	Communication téléphonique , Fax , Telex , Télégramme , Internet		
	04	Autre frais (Impôts et Taxes, droit de douane, frais financiers , assurances, frais de stockage, et autres)		
	05	Banque de données (acquisition et abonnement)		
A.V		PARC AUTOMOBILE		
	01	Carburant et lubrifiants		
	02	Location de véhicules pour les travaux de recherche sur terrain		
A.VI		FRAIS DE VALORISATION ET DE DEVELOPMENT TECHNOLOGIQUE		
	01	Frais de formation et d'accompagnement des porteurs de projets		
	02	Frais de propriété intellectuelle: recherche d'antériorité,		

		demande de dépôt de brevet de marque et modèle, dépôt de logiciel , protection des obtention végétales, animales et autres, frais des mandataires		
	03	Frais de conception et définition du projet à mettre en valeur		
	04	Frais d'évaluation et de faisabilité du projet valorisable , (maturation = plan d'affaire)		
	05	Frais d'expérimentation et de développement des produits à mettre en valeur		
	06	Frais d'incubation		
	07	Frais de service à l'innovation		
	08	Frais de conception et de réalisation de prototypes, maquettes , présérie , installation pilotes et démonstrations		
A.VII	RETRIBUTION DES ACTIVITES DES CHERCHEURS			
	01	La rétribution des activités de recherche des chercheurs mobilisés dans le cadre des programmes nationaux de recherche		
Total			1 050 000,00	1 049 413,00