

Influence de divers facteurs relatifs à l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) sur les rendements chimique et faradique

A. Ouejhani ^{a,c}, F. Hellal ^b, M. Dachraoui ^{a*}, G. Lallevé ^c, J. F. Fauvarque ^c

^a *Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie, Faculté des Sciences de Tunis, Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

^b *Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie, BP 676, 1080 Tunis Cedex, Tunisie*

^c *Laboratoire d'Électrochimie Industrielle, Conservatoire National des Arts et Métiers 75003 Paris - FRANCE.*

(Reçu le 21 Février 2001, accepté le 28 Janvier 2003)

RÉSUMÉ : L'objectif de ce travail est d'adapter dans des domaines applicables à l'échelle industrielle, les paramètres qui influencent l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) tels que la quantité d'électricité, la concentration du chrome trivalent, la nature du milieu (sulfate ou chlorure), la température et le pH du milieu réactionnel. Les résultats obtenus dans cette étude par la mise au point d'un plan d'expériences, ont montré que le pH, la nature du milieu et la température, ont une grande influence sur le rendement chimique (R_C), alors que la quantité d'électricité, la nature et le pH du milieu, sont des facteurs déterminants sur le rendement faradique (R_F).

Mots clés : Oxydation électrochimique, chrome(III), chrome(VI), rendement chimique, rendement faradique, plan d'expériences, chimométrie.

ABSTRACT : The objective of this work is to adapt, in industrial domain, the parameters that influence the electrochemical oxidation of the Cr(III) in Cr(VI) such as the quantity of electricity, the concentration of the trivalent chromium, the nature of the medium (sulphate or chloride), the temperature and pH of reactional medium. The results obtained from the experimental design show the important influence of pH, the ionic medium and temperature on the chemical yield (R_C), whereas the quantity of electricity, the nature and the pH of the medium have an important influence on faradic yield (R_F).

Key Words : Electrochemical oxidation, chromium(III), chromium(VI), chemical yield, faradic yield, experimental design, chemometrics.

I – INTRODUCTION

L'industrie du tannage est réputée particulièrement polluante. Elle libère des eaux résiduaires chargées, entre autres, de quantités importantes de chrome trivalent (Figure 1).

L'élimination du chrome dans les rejets résiduaires de tannerie a fait l'objet de très nombreux travaux où deux voies ont été très largement étudiées :

- récupération des sels de chrome résiduaires par précipitation sous forme d'hydroxyde et leur recyclage après dissolution dans l'acide sulfurique concentré [2, 3] ;
- recyclage direct des bains usés de tannage soit pour le picklage, soit pour le tannage [4 -7].

* correspondant

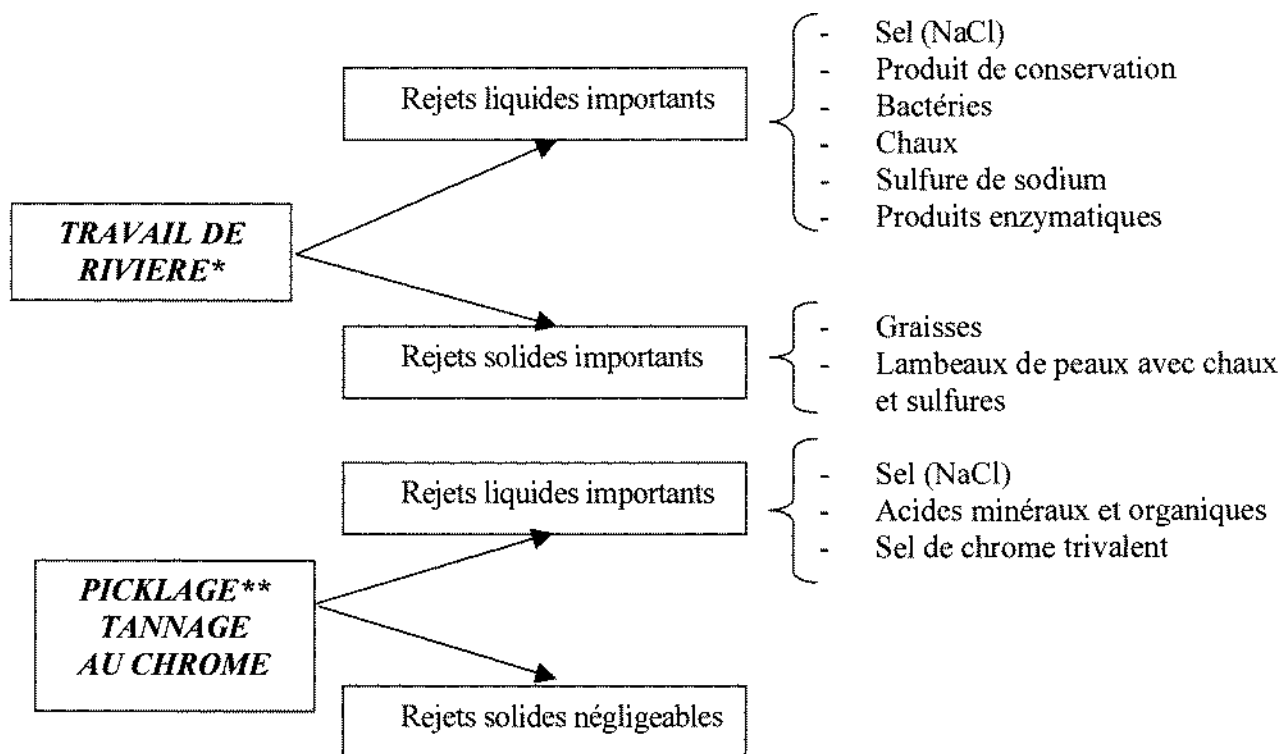


Figure 1 : Contribution des principales opérations du flux polluant jusqu'au tannage [1].

Dans ce cadre, nous avons mis au point une nouvelle approche en puisant dans les possibilités offertes par l'électrochimie. En effet, l'oxydation électrochimique du chrome trivalent présent dans les effluents en chrome hexavalent, suivie d'une extraction sélective de ce dernier, permet de récupérer le chrome hexavalent dans un état de pureté compatible avec son recyclage éventuel et de libérer des eaux résiduaires exemptes de chrome. Par ailleurs, cette approche permet « d'incinérer » électrochimiquement les polluants organiques.

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

- Rendement chimique :

$$R_C = \frac{n_{Cr(VI)_{formé}}}{n_{Cr(III)_{initial}}} \times 100 \quad (1)$$

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

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

- Rendement faradique :

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

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

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

$[Cr(VI)]$: concentration massique en chrome hexavalent ($g.L^{-1}$) ;

*travail de rivière : préparation de la peau au tannage : la 1^{ère} étape consiste à réhydrater et à laver la peau, l'étape suivante vise à éliminer chimiquement le poil et l'épiderme, suivie d'une défibrillation de la peau en pH alcalin, et enfin l'étape de neutralisation de la peau.

** picklage : opération d'acidification de la peau par des acides minéraux et organiques dans un bain concentré de chlorure de sodium ($100 g.L^{-1}$).

M_{Cr} : masse molaire du chrome (52 g.mol^{-1}) ;
 F : nombre de Faraday ($96485.4 \text{ C.mol}^{-1} = 26.80 \text{ A.h.mol}^{-1}$) ;
 V : volume de la solution initiale du chrome (L) ;
 n_e : nombre des électrons échangés.

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

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

II – MÉTHODE DES PLANS D'EXPÉRIENCES UTILISÉE

Cette étude va servir à :

1. faire un criblage : on cherche à définir les effets les plus influents sur l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) pour pouvoir prendre en compte l'essentiel des facteurs dans une étude plus approfondie;
2. déterminer le niveau que doit prendre chaque facteur pour maximiser les rendements chimique et faradique, ce qui va servir à garder ou à modifier le domaine expérimental dans une 2^{ème} étude.

Afin de construire le plan d'expérimentation, nous nous sommes amenés à définir les facteurs susceptibles d'influencer les rendements chimique et faradique, le domaine expérimental, et à émettre certaines hypothèses.

II – 1. Facteurs

Les facteurs (U_i) susceptibles d'influencer les rendements chimique et faradique sont les suivants :

1. $U_1 = Q = I \times t$: quantité d'électricité fournie au système ;
2. $U_2 = \text{pH}$: pH de la solution du sulfate du chrome(III) ;
3. $U_3 = T$: température du milieu réactionnel lors de l'électrolyse ;
4. $U_4 =$ nature du milieu sulfate (SO_4^{2-}) ou chlorure (Cl^-) ;
5. $U_5 = [\text{Cr(III)}]_{\text{initiale}}$: concentration massique initiale du chrome trivalent.

Il est à noter qu'il pourrait y avoir une possibilité d'interaction d'une part, entre la température et la nature du milieu (facteur 3 et facteur 4) et d'autre part, entre la température et la quantité d'électricité (facteur 3 et facteur 1).

II – 2 Domaine expérimental choisi

L'étude de l'influence d'un facteur U_i est toujours effectuée dans un domaine d'intérêt. On affectera dans ce qui suit le signe (+) au niveau le plus haut (valeur supérieure) et le signe (-) au niveau le plus bas (valeur inférieure). Les niveaux expérimentaux choisis pour les cinq facteurs étudiés sont rapportés dans le tableau I.

Tableau I : Domaine expérimental.

Facteurs U_i	Unité	Niveau inférieur (-)	Niveau supérieur (+)
$U_1 = Q$	(A.h)	2	40
$U_2 = \text{pH}$	-	3	5
$U_3 = T$	(°C)	30	60
$U_4 =$ Milieu	(0.2 mol.L^{-1})	Cl^-	SO_4^{2-}
$U_5 = [\text{Cr(III)}]_{\text{initiale}}$	(g.L^{-1})	1	6



II – 3 Matrice d'expériences

L'objectif est d'estimer les effets des différents facteurs (Q ; pH ; T ; nature du milieu ; $[\text{Cr(III)}]_{\text{initiale}}$) qui sont quantifiés respectivement par b_1 ; b_2 ; b_3 ; b_4 ; b_5 , ainsi que les effets dus à l'interaction entre la température et le milieu (b_{34}) d'une part, et à celle entre la température et la quantité d'électricité (b_{13}) d'autre part. Il est à noter que l'effet b_0 représente la réponse au centre du domaine étudié dans le cas où il existe et où le modèle mathématique ne contient pas de termes quadratiques. Puisque nous avons 8 effets à estimer (b_0 ; b_1 ; b_2 ; b_3 ; b_4 ; b_5 ; b_{34} ; b_{13}), le nombre d'expériences N doit être au moins égal à 8. Le choix d'une matrice factorielle fractionnaire 2^{5-2} [9] permet de calculer 8 combinaisons linéaires de L_0 à L_7 .

	I	A	B	C	A.B	A.C	B.C	A.B.C
1	+	-	-	-	+	+	+	-
2	+	+	-	-	-	-	+	+
3	+	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	+	-	+	-	-	-
5	+	-	-	+	+	-	-	+
6	+	+	-	+	-	+	-	-
7	+	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+	+

Si on affecte les colonnes des variables codées X_1 , X_2 , X_3 , X_4 et X_5 respectivement aux colonnes A, B, C, A.B et B.C, on aura deux générateurs indépendants : $G_1 = 124$ et $G_2 = 235$. Ce qui nous ramène à la relation de définition suivante : $I = 124 = 235 = 1345$.

Les aliases sont donc :

$$L_0 = b_0 + b_{124} + b_{235} + b_{1345}; \quad L_3 = b_3 + b_{1234} + b_{25} + b_{145}; \quad L_6 = b_{23} + b_{134} + b_5 + b_{1245};$$

$$L_1 = b_1 + b_{24} + b_{1235} + b_{345}; \quad L_4 = b_{12} + b_4 + b_{135} + b_{2345}; \quad L_7 = b_{123} + b_{34} + b_{15} + b_{245}.$$

$$L_2 = b_2 + b_{14} + b_{35} + b_{12345}; \quad L_5 = b_{13} + b_{234} + b_{125} + b_{45};$$

Puisque nous soupçonnons l'existence uniquement de 8 effets (b_0 ; b_1 ; b_2 ; b_3 ; b_4 ; b_5 ; b_{34} ; b_{13}), ce qui revient à dire qu'on suppose que tout les autres effets, qui ne sont pas inclus dans cette liste, sont égaux à zéro, ce qui réduit les différentes combinaisons linéaires précédentes à :

$$L_0 = b_0; \quad L_1 = b_1; \quad L_2 = b_2; \quad L_3 = b_3; \quad L_4 = b_4; \quad L_5 = b_{13}; \quad L_6 = b_5; \quad L_7 = b_{34}.$$

Donc, la matrice suivante permet bien de calculer les 8 effets désirés :

N° d'expérience	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1	-	-	-	+	+
2	+	-	-	-	+
3	-	+	-	-	-
4	+	+	-	+	-
5	-	-	+	+	-
6	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	+
8	+	+	+	+	+

Cette matrice donne le plan d'expérimentation suivant (Tableau II) :

Tableau II : Plan d'expérimentation.

Exp N°	Q (A.h)	pH	T(°C)	Milieu (0,2 mol.L ⁻¹)	[Cr(III)] _{initiale} (g.L ⁻¹)
1	2	3	30	SO ₄ ²⁻	6
2	40	3	30	Cl ⁻	6
3	2	5	30	Cl ⁻	1
4	40	5	30	SO ₄ ²⁻	1
5	2	3	60	SO ₄ ²⁻	1
6	40	3	60	Cl ⁻	1
7	2	5	60	Cl ⁻	6
8	40	5	60	SO ₄ ²⁻	6

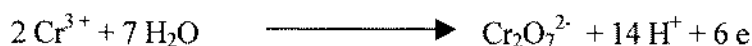
III - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

III – 1 Mode opératoire

On réalise l'électrolyse à courant imposé d'un litre de solution du chrome trivalent de concentration [Cr(III)]_{initiale}, préparée à partir du sulfate du chrome(III) basique* à 26 % en Cr₂O₃ « Fluka », additionné selon le choix du milieu, de la quantité nécessaire en sulfate de potassium pour analyse « Merck » (milieu sulfate SO₄²⁻) ou en chlorure de sodium pour analyse « N^{EN} T^{ECH} L^{TD} » (milieu chlorure Cl⁻). Le pH de la solution est ajusté par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium afin de ne pas modifier notablement le volume de la solution. Le mélange ainsi obtenu est introduit dans une cellule électrochimique qui est représentée sur la figure 2. Cette cellule est constituée par deux électrodes cylindriques coaxiales en toile de titane platiné et d'un réacteur thermostatique à double enveloppe « réacteur de Grignard » de 1 litre, muni d'un agitateur mécanique à hélice en téflon « Heidolph RZR-2000 ».

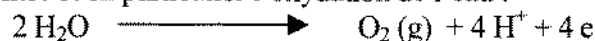
Le système est alimenté par un générateur de courant de marque « P. Fontaine MC 2030 C ». La température constante à ± 0.5 °C du milieu réactionnel est assurée par un bain thermostaté à circulation d'eau interne « Polystat Bioblock Scientific ».

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



$$E_1 = 1.333 - 0.1379 \text{pH} + 0.0098 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right);$$

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



$$E_2 = 1.229 - 0.072 \text{pH} + 0.018 \log P_{\text{O}_2};$$

qui se déroule dans la même zone de potentiel.

Un bon rendement ne peut être obtenu qu'en séparant les deux réactions. Or, la surtension de chaque réaction, c'est-à-dire la différence entre les potentiels minimum observés et théoriques dépend beaucoup de la nature des électrodes utilisées [10, 11]. Un choix judicieux du type d'électrode, en particulier son matériau, rend possible l'oxydation du chrome trivalent avant les autres entités chimiques présentes en solution.

*sulfate du chrome(III) basique : sel utilisé pour le tannage, qui contient une grande variété de complexe chrome(III). Le terme basicité traduit le remplacement d'une fraction d'ions sulfate par des ions hydroxyle dans les molécules de sulfate de chrome (Cr₂(SO₄)₃). A titre d'exemple (Cr₂(OH)₂(SO₄)₂) est un sel à 33% de basicité.

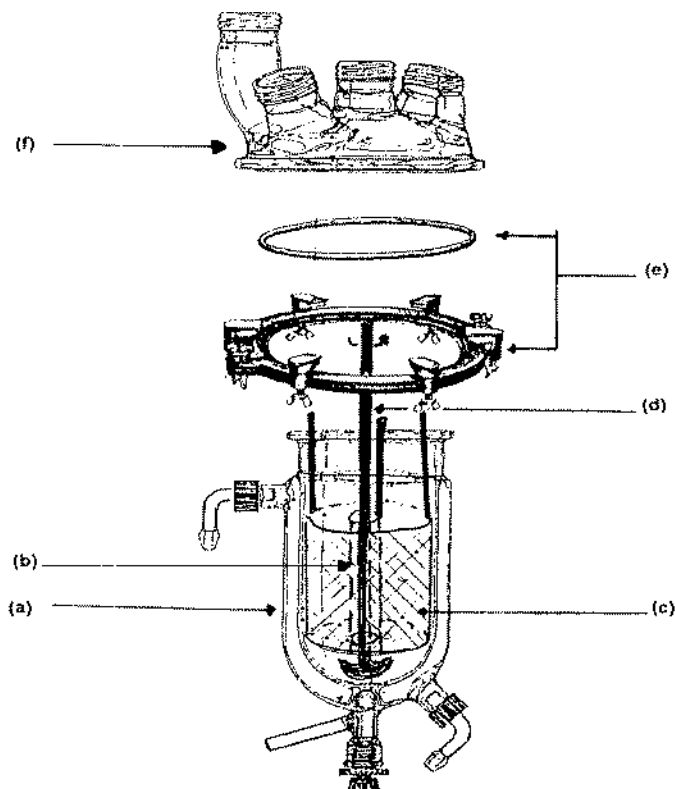


Figure 2 : Schéma du réacteur électrochimique.

(a) Réacteur thermostatique, (b) Cathode cylindrique, (c) Anode cylindrique, (d) Arbre d'agitation, (e) Collier de fermeture et anneau d'étanchéité, (f) Couvercle.

Les anodes les plus couramment utilisées sont des anodes en plomb antimonié (à 6% d'antimoine) [10, 11]. Néanmoins ces anodes peuvent se recouvrir de chromate de plomb (PbCrO_4 solide, jaune), qui est isolant et apporte des perturbations dans la distribution du courant [12]. En revanche, l'utilisation d'une électrode en toile de titane platiné (recouvert d'une couche mince de platine) est intéressante puisqu'elle catalyse bien la réaction électrochimique d'oxydation. Elle offre une grande résistance à la corrosion et possède donc une longue durée de vie. Elle est insoluble, contrairement aux anodes en chrome, acier, nickel et aluminium, et ne pose pas de problème d'instabilité et de dépôts insolubles, contrairement à l'électrode de dioxyde de plomb [13].

Dans le but d'offrir le maximum de surface réactionnelle par unité de volume d'encombrement et afin de minimiser les coûts d'investissement pour une productivité donnée et d'avoir une distribution uniforme du courant électrique en tout point actif du réacteur, on a utilisé deux électrodes cylindriques coaxiales en toile de titane platiné.

Les produits d'oxydation anodique vont être réduits à la cathode. Ce phénomène nécessite l'emploi d'un diaphragme empêchant la diffusion des substances électroactives, mais permettant le passage du courant électrique par l'électromigration des ions de l'électrolyte support. Cette séparation augmente considérablement la résistance intérieure de la cellule d'électrolyse. L'application de grandes intensités de courant (I) entraîne une perte d'énergie $R I^2$ très importante (R étant la résistance de la cellule électrochimique). C'est pour cette raison qu'on a choisi de travailler avec deux électrodes dans un même compartiment, en utilisant une anode en toile de titane platiné dont la surface géométrique et la surface spécifique active sont nettement supérieures à celles de la cathode, afin de favoriser l'oxydation électrochimique du Cr(III) en Cr(VI) . Les caractéristiques des électrodes sont résumées dans le tableau III.

Tableau III: Caractéristiques des électrodes utilisées.

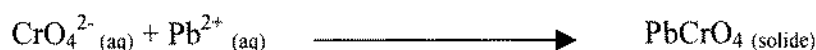
Type	Nature	Forme	Surface géométrique (dm ²)	Surface spécifique active (dm ²)
anode	titane platiné	cylindrique	3.00	6.60
cathode	titane platiné	cylindrique	≅ 0.30	≅ 0.42

III – 2. Détermination de [Cr(III)] et [Cr(VI)]

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

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

1. après oxydation on dose la concentration totale ($[Cr(VI)] + [Cr(III)]$) dans la solution par spectrométrie d'absorption atomique de flamme ;
2. la détermination de la concentration du Cr(III) finale en solution, notée $[Cr(III)]_f$, est réalisée par spectrométrie d'absorption atomique de flamme après élimination du Cr(VI) en solution par précipitation en milieu tampon acétique (pH = 4.65) avec du nitrate de plomb selon la réaction :



et filtration sur une membrane de porosité 0.45 μ m.

3. la concentration finale du chrome hexavalent en solution, notée $[Cr(VI)]_f$, se fait par simple différence, selon la relation (3) suivante :

$$[Cr(VI)]_f = [Cr]_{if} - [Cr(III)]_f \quad (3)$$

où $[Cr]_{if}$ représente la concentration du chrome total finale après oxydation.

Après avoir déterminé la quantité de matière de Cr(VI) formé après électrolyse, on calcule les rendements chimique et faradique selon les relations (1) et (2).

IV - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les conditions opératoires d'électrolyse et les résultats du plan d'expériences sont regroupés dans le tableau IV.

Tableau IV : Résultats des expériences.

Exp N°	Q (A.h)	pH	T (°C)	Milieu (0.2 mol.L ⁻¹)	[Cr(III)] _{initiale} (g.L ⁻¹)	R _C (%)	R _F (%)
1	2	3	30	SO ₄ ²⁻	6	13.16	61.07
2	40	3	30	Cl ⁻	6	52.25	13.53
3	2	5	30	Cl ⁻	1	29.00	22.42
4	40	5	30	SO ₄ ²⁻	1	0.70	0.03
5	2	3	60	SO ₄ ²⁻	1	78.00	60.30
6	40	3	60	Cl ⁻	1	98.00	3.80
7	2	5	60	Cl ⁻	6	4.00	18.55
8	40	5	60	SO ₄ ²⁻	6	0.50	0.12



Pour calculer la valeur de la combinaison linéaire L_i , relatif à la réponse R , nous utilisons la relation (4), ainsi que les signes multiplicatifs $X_{i,j}$ déterminés à partir de la matrice des effets figurés dans le tableau V.

$$L_i = \frac{\sum_{j=1}^8 R_j \cdot X_{i,j}}{8} \quad (4)$$

L_i : valeur de la combinaison linéaire i ;

$X_{i,j}$: désigne le niveau pris par la variable X_i à la $j^{\text{ème}}$ expérience;

R_j : désigne la valeur de la réponse à la $j^{\text{ème}}$ expérience.

Tableau V : Matrice des effets et résultats.

N° d'expérience	I	A	B	C	A.B	A.C	B.C	A.B.C	R_C (%)	R_F (%)
	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	X_1X_3	X_5	X_3X_4		
1	+	-	-	-	+	+	+	-	13.16	61.07
2	+	+	-	-	-	-	+	+	52.25	13.53
3	+	-	+	-	-	+	-	+	29.00	22.42
4	+	+	+	-	+	-	-	-	0.70	0.03
5	+	-	-	+	+	-	-	+	78.00	60.3
6	+	+	-	+	-	+	-	-	98.00	3.80
7	+	-	+	+	-	-	+	-	4.00	18.55
8	+	+	+	+	+	+	+	+	0.50	0.12

Les valeurs des différents effet pour chaque réponse sont rassemblées dans le tableau VI.

Tableau VI : Valeurs des différents effets pour R_C et R_F .

N° de combinaisons linéaires	L_0	L_1	L_2	L_3	L_4	L_6	L_5	L_7	
Effet	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_{13}	b_{34}	
Facteur ou interaction			Q	pH	T	Milieu	$[\text{Cr(III)}]_{\text{initiale}}$	T . Q	T . Milieu
Valeur pour R_C	34.5	3.4	-25.9	10.7	-11.4	-17.0	0.7	5.5	
Valeur pour R_F	22.5	-18.1	-12.2	-1.8	7.9	0.8	-0.6	1.6	

Pour connaître la contribution de chaque terme à l'explication de la variation de R_C , nous avons représenté l'analyse des effets selon la méthode Pareto [14] (Figure 3). La longueur de chaque « bâton » de ce diagramme est proportionnelle à la fraction P_i . P_i représente le pourcentage d'effet dû à chaque facteur U_i , par rapport à l'effet total des facteurs, le tout normé à 100.

$$\text{pour } i \neq 0 \quad P_i = \frac{b_i^2}{\sum_i b_i^2} \times 100 \quad (5)$$

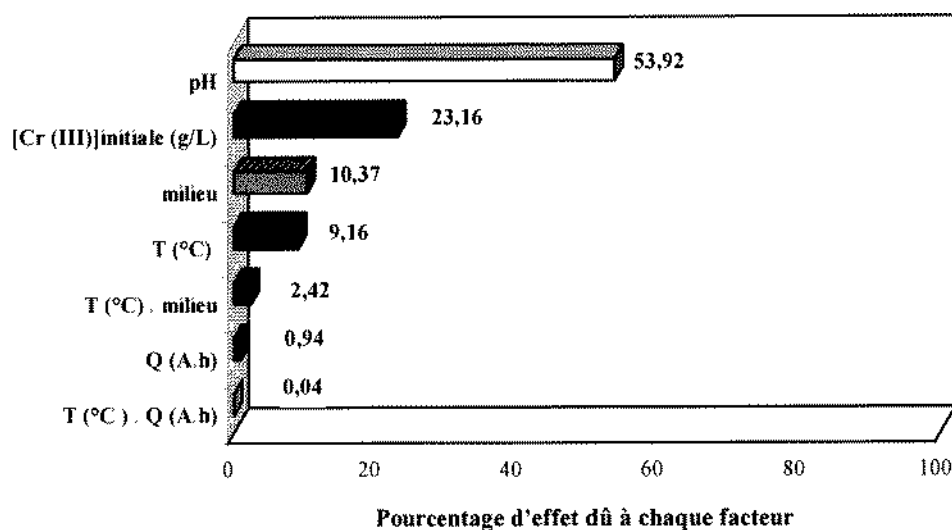


Figure 3 : Analyse graphique des effets selon Pareto pour R_C .

La figure 3 montre que les pourcentages des effets dus à l'interaction entre la température et le milieu (b_{34}) d'une part, et à celle entre la température et la quantité d'électricité (b_{13}) d'autre part, sont inférieures à 3%.

Nous constatons que les facteurs : pH, $[Cr(III)]_{initiale}$, nature du milieu et température, apportent 96.6% de l'explication de la variation de R_C . Il est important de noter que la quantité d'électricité Q n'a pas d'influence sur le rendement chimique dans le domaine expérimental choisi. D'après les valeurs de b_i (voir tableau VI) et le diagramme représenté sur la figure 3, pour augmenter R_C il faut travailler dans les conditions suivantes : pH = 3 ; $[Cr(III)]_{initiale} = 1 \text{ g.L}^{-1}$; milieu chlorure (0.2 mol.L^{-1}) et température $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le calcul des P_i pour R_F est effectué suivant l'équation (4). L'analyse graphique des effets selon la méthode Pareto [14] est représentée sur la figure 4. On constate que les facteurs Q , pH et nature du milieu, apportent 98.7% de l'explication de la variation du rendement faradique relatif à la transformation du chrome trivalent en chrome hexavalent dans le domaine étudié. Les autres facteurs et interactions ont un pourcentage d'effet global très faible (inférieurs à 2%). D'après les valeurs de b_i (voir tableau VI) et le diagramme de la figure 4, pour augmenter R_F il faut travailler aux conditions opératoires suivantes : $Q = 2 \text{ A.h}$; milieu sulfate à 0.2 mol.L^{-1} et à pH = 3.

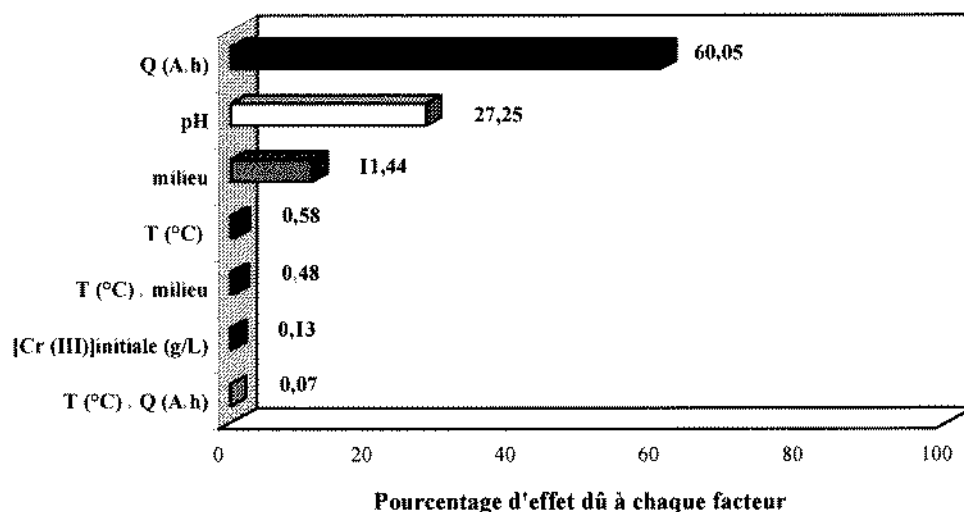


Figure 4 : Analyse graphique des effets selon Pareto pour R_F .



On remarque d'après l'ensemble des résultats obtenus que, dans le domaine exploré (Tableau I) :

- le pH du milieu réactionnel a plus d'influence sur R_C (54%) que sur R_F (27%) ;
- la température a une influence de 9% sur R_C , alors qu'elle n'a d'effet sur R_F que de (0.6%) ;
- la quantité d'électricité est très influente sur R_F (60%) et non sur R_C (0.9%) ;
- le milieu chlorure est mieux approprié pour augmenter R_C , tandis que le milieu sulfate est le milieu adapté pour augmenter R_F .

CONCLUSION

Ce travail a permis d'étudier l'influence des facteurs intervenant lors de l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) dans le même compartiment électrolytique où la surface spécifique de la cathode est très faible devant celle de l'anode. Les deux électrodes utilisées sont en toile de titane platiné.

Cette étude montre que le pH, la $[Cr(III)]_{initiale}$, le milieu et la température du milieu réactionnel ont une grande influence sur le rendement chimique de l'oxydation électrochimique du Cr^{3+} en $Cr_2O_7^{2-}$, alors que la quantité d'électricité, le pH du milieu et la nature milieu sont des facteurs déterminants sur le rendement faradique de cette même transformation.

En se basant sur les différentes conclusions de cet article, il serait intéressant d'établir une seconde étude qui permet de trouver les conditions opératoires qui font augmenter aussi bien R_C que R_F .

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. C. Carre, A. Vullierment, B. Vullierment, *Tannerie et Environnement*, Septembre 1983, Editeur Centre Technique du Cuir, Lyon.
- [2] J. S. A. Langerwere, *Revue Technique des Industries du cuir*, 1977, 69(5), 158-163.
- [3] M.S. Maire, *J. Ame. Leather Chem. Association.*, 1977, 72, 404-418.
- [4] A. Balas, *Technicuir*, 1974, 10(8), 152-155.
- [5] H. W. Arnoldi, A. D. Covington, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, 1981, 65(1), 1-10.
- [6] R. A. Hauck, *J. Ame. Leather Chem. Association.*, 1972, 67(10), 422-430.
- [7] R. Smith, *The Leather Manufacturer*, 1978, 95, 16-22.
- [8] F. Silvestre, «*Mise au point d'un nouveau procédé de tannage par les sels de chrome en milieu solvant organique*». Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Novembre 1992, pp119-120.
- [9] G. E. P. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, *Statistics for experimenters*, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- [10] G. Charlot, B. Tremillon, J. Bados-Lambling, *Les Réactions Electrochimiques*, MASSON, 1959, pp302-303.
- [11] R. F. J. Gross, A. Hickling, *J. Chem. Soc.*, 1937, 325.
- [12] T. Fujinaga, T. Yoshimure, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1981, 306, 20-23.
- [13] Y. Bade, *Techniques de l'Ingénieur*, «*Revêtements Métalliques par voie électrochimique (chromage)*», M 1615 - 6, ISTA BL, Paris, Juillet 1987.
- [14] P. D. Haaland, *Experimental Design in Biotechnology*. Marcel Dekker, INC. New York and Basel, 1989.