

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

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la
Terre et de l'Univers
Département de Biologie



Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master
Option : Toxicologie Industrielle Et Environnementale

THEME :

**EVALUATION DU PIEGEAGE DES METAUX
LOURDS DES EAUX USEES DE LA REGION DE
TLEMCEN PAR ABSORPTION ATOMIQUE.**

Présenté par : DAOUD Youcef

Soutenu le 22/06/17

devant le jury composé de :

Présidente	Nahida HADDAM	Maître de Conférences	Université Tlemcen
Encadreur	Esmâ CHOUKCHOU BRAHAM	Professeure	Université Tlemcen
Co-Encadreur	Amel BENSMAIN	Maître de Conférences	Université Tlemcen
Examinatrice	Amina SEKKAL	Maître de Conférences	Université Tlemcen

Année universitaire : 2016-2017

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à

Mon cher père et ma chère mère qui m'ont donné le courage et la compassion pour le succès de la vie, tout ce que je peux vous offrir exprime l'amour et la reconnaissance que vous m'avez apportés.

Allah vous protège et vous donne la santé et longue vie.

A mes frères pour leur grand amour et leur soutien qu'elles trouvent ici l'expression de ma haute gratitude

A mes grands-mères et mon grand-père vous êtes pour moi une source de vie.

A ma famille DAOUD et BENABDALLAH, mes amis et à toute personne qui m'a aidé à franchir un horizon dans ma vie.

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le Tout Puissant, pour m'avoir donné la force et la patience.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche Toxicomed à la Faculté de Médecin de l'Université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen, sous la direction de Madame Esma CHOUKCHOU BRAHAM professeure à l'université de Tlemcen et mon co-encadreur Madame BENSMAIN Amel Maître de Conférences à l'université de Tlemcen.

Je remercie très sincèrement mes encadreur pour leurs permanentes disponibilités, leurs conseils pertinents, leurs orientations judicieuses, leurs patience et leurs diligences et de m'avoir encouragé le long de ce travail, aussi leurs suggestions critiques qui ont grandement facilité ce travail.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury :

Mme Nahida HADDAM autant que présidente, Mme Amina SEKKAL pour avoir mobilisé de leurs temps pour Examiner et jury ce travail, en tant qu'examinatrices

Un grand merci à Anissa GADIRI pour ses conseils et son aide et soutien durant toute la réalisation de ce mémoire. Je remercie également les ingénieurs du laboratoire, Mr Zouheir TALEB et Mr Hamza CHORFI pour leurs encouragements et leurs aides

J'exprime également ma gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation. Et un grand remerciement également TOUIL Mohamed, BENDADDOUCH Mohamed et à tous mes amis.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

I. LA POLLUTION

I.1. Définition	4
I.2. La pollution des eaux	4
I.3. La pollution naturelle	4
I.4. La pollution industrielle	5
I.5. Les principaux types de polluants	5
I.6. Les eaux usées	6
I.6.1. Définition	6
I.6.2. Les types des eaux usées	6
I.6.3. Origine des eaux usées	6
I.6.4. Caractéristiques des eaux usées	7
I.6.5 Epuración des eaux usées	7
II. LES METAUX LOURDS	
II.1. Définition	8
II.2. Toxicité de métaux lourds	9
II.3. Caractéristiques générales des métaux lourds	9
II.4. Origine des métaux lourds	13
II.5. Pollution par les métaux lourds	14
II.6. Procèdes d'élimination des métaux lourds	15
Reference	16

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

I. L'ARGILE

I.1. Introduction	18
I.2. Propriétés des argiles	18
I.3. Structure cristalline des argiles	19
I.4. Domaines d'études	19
I.5. Argiles et environnement	19
I.6. Classification des minéraux argileux	20
I.7. Rétention des métaux par les argiles	20

I. ADSORPTION

II.1. Définition	21
II.2. Les types d'adsorption	21
II.3. Mécanismes d'adsorption	22
II.4. Paramètres affectant l'adsorption	22
II.4.1. Caractéristiques de la molécule	22
II.4.2. Structure de l'adsorbant	23
II.4.3. Capacité d'adsorption	24
Référence	25

CHAPITRE III: MATERIEL ET METHODES

III.1. Choix des contaminants	26
III.2. Choix du matériel à étudier	26
III.3. Adsorbant	28
III.4. Matériel	30
III.5. Préparation de matériel	34
III.6. Procédure du prélèvement	35
III.7. Paramètres mesurés dans le terrain	35
III.8. Méthode	36
III.8.1. Courbe étalonnage	36
III.8.2. Matériaux de rétention dans métaux lourds	38

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Région de Remchi	40
IV.2. Région de Sekak	41
IV.3. Région d'Ain Youcef	42
IV.4. Région de port point 1	43
IV.5. Région de Port point 2	44
IV.6. Région de port point 3	45
IV.7. Comparaison de la teneur des différents métaux entre différents types d'eau	47
IV.7.1. Comparaison de la concentration de cadmium pour différentes eaux collectés	47
IV.7.2. Comparaison de la concentration de plomb pour différentes eaux collectés	48

IV.7.3. Comparaison de la concentration de zinc pour différentes eaux collectés	49
IV.8. Effet du temps de traitement	50
IV.8.1. Cadmium	50
IV.8.2. Plomb	53
CONCLUSION GENERALE	54

Figures et Tableaux

I. Figures

Figure I.1 : Nature de la pollution des eaux

Figure III.1 : Les points 1,2 ciblés pour l'échantillonnage

Figure III.2 : Le point 3 ciblé pour l'échantillonnage

Figure III.3 : Barrage sekak ciblés pour l'échantillonnage

Figure III.4 : Balance de laboratoire

Figure III.5 : L'agitateur magnétique

Figure III.6 : La centrifugation

Figure III.7 : Les spectromètres d'absorption atomique Perkin Elmer 900

Figure III.8 : La lampe à cathode creuse

Figure III.9 : La flamme de spectrophotomètres d'absorption atomique

Figure III.10: La courbe d'étalonnage de Cd

Figure III.11: La courbe d'étalonnage de Pb

Figure III.12: La courbe d'étalonnage de Zn

Figure IV.1 : Teneur en Cd dans l'eau pour différentes régions de Tlemcen

Figure IV.2 : Teneur en Pb dans l'eau pour différentes régions de Tlemcen

Figure IV.3 : Teneur en Zn dans l'eau pour différentes régions de Tlemcen

Figure IV.4 : Pourcentage de capacité d'adsorption du Cd après 24 h du contact

Figure IV.5 : Pourcentage de capacité d'adsorption du Cd après 2 h du contact

Figure IV.6 : Pourcentage de capacité d'adsorption du Pb après 24 h du contact

Figure IV.7 : Pourcentage de capacité d'adsorption du Pb après 2 h du contact

II. Tableaux

Tableau I.1: Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines.

Tableau I.2: Classification périodique des éléments selon Mendeleïev.

Tableau I.3 : Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol.

Tableau III.1: Composition chimique de la terre décolorante

Tableau III.2: Composition chimique de la bentonite

Tableau III.3 : Caractéristiques des échantillons

Tableau III.4 : Les volumes calculés pour différentes concentrations préparés

Tableau IV.1 : Concentrations des métaux lourds dans la région Remchi

Tableau IV.2 : Concentrations des différents métaux après traitement des eaux de la région de Remchi avec les argiles pendant 24 h

Tableau IV.3 : Teneurs des différents métaux dans la région Sekak

Tableau IV.4 : Teneurs en après contact avec l'argile dans la région Sekak pendant 24 h

Tableau IV.5 : Concentrations différentes métaux dans la région Ain Youcef

Tableau IV.6 : Teneurs des différents métaux après contact avec l'argile dans la région Sekak pendant 24 h

Tableau IV.7 : Concentrations de différents métaux dans la région Port point 1

Tableau IV.8 : Concentrations des différents métaux après 24 h du contact avec les argiles

Tableau IV.9 : Concentrations des différents métaux dans la région Port point 2

Tableau IV.10 : Concentrations des différents métaux après contact avec les argile pendant 24 h

Tableau IV.11 : Teneurs des différents métaux dans la région Port point 3

Tableau IV.12 : Teneurs des différents métaux après 24 h de contact avec l'argile dans la région Port point 3

LISTE DES ABREVIATIONS

Zn: Zinc

Pb: Plomb

Cd: Cadmium

BB: Bentonite brut

BS: Bentonite Sodique

TD: Terre décolorant

D.M.A: Dose maximale admissible

CEC: Capacité d'échange cationique

SAA: Spectrophotométrie Absorption Atomique

INTRODUCTION GENERALE

La qualité des eaux dans le monde se détériore à cause des rejets industriels non contrôlés. L'étude et la mise au point des procédés d'assainissement et la prévention de la pollution de l'environnement constitue le véritable défi du 21^{ème} siècle.

Les polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis les organismes vivants. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux [1]. Parmi les diverses maladies associées à la présence de ces éléments toxiques dans le corps humain, il y a l'irritation gastro-intestinale grave et le cancer du poumon [2,3].

Afin de satisfaire à ces différentes normes, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Plusieurs procédés peuvent être mis en œuvre pour l'élimination des métaux lourds dans l'eau. Parmi eux, les procédés d'adsorption sont très attractifs car très efficace, sélective et économiquement acceptable pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature.

Il est à noter que les métaux étudiés sont présents dans les effluents rejetés par la société ALZINC située à Ghazaouet et que les argiles utilisés dans cette étude sont ceux de Maghnia.

Dans ce travail, on s'intéresse à l'élimination des métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le zinc par trois types d'argiles: bentonite brute (BB), bentonite sodique (BS) et terre décolorante (TD) [4,5].

L'objectif de ce travail est donc d'étudier la teneur en métaux lourds dans différents échantillons d'eau collectés dans la région de Tlemcen et d'étudier la rétention de ces derniers par des argile locales de Maghnia. Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

- Le 1^{er} chapitre rassemble les généralités sur la pollution, notamment, par les métaux lourds.
- Le 2^{ème} chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption et les argiles.

INTRODUCTION GENERALE

- Le 3^{ème} chapitre englobe les méthodes et matériels utilisés dans ce mémoire.
- Le 4^{ème} chapitre résume les résultats et discussions

INTRODUCTION GENERALE

Référence

- [1] Wang, R.Q., Cui, Y.S., Liu, M.X., Dong, Y.T., Christie, P., Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38, 823-838, 2003.
- [2] Jiang, Y., Pang, H., Liao, B., Hazard, J., Utilization of barley straws as biosorbents for Cu^{2+} and Pb^{2+} ions, *Mater.* 164, 1, 2009.
- [3] Chakravarty, S., Pimples, S., Chatrvedi, H.T., Singh, S., Hazard, J., Removal of copper from aqueous solution using newspaper pulp as an adsorbent. *Mater.* 159, 396, 2008.
- [4] Bhattacharyya, K.G., Gupta SS. (2006). Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu (II) from aqueous solution. *Sep Purif Technol*; 50(3): 388-397, 2006.
- [5] Achour, S., Youcef, L., Élimination du cadmium par adsorption sur bentonites sodique et calcique *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, 68-81, 2006.

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

I. LA POLLUTION

I.1. Définition

La pollution de l'eau change la qualité et les caractéristiques qui rendent l'eau insalubre et /ou de gâcher la pureté de l'écosystème aquatique. Cela affecte également l'eau de surface et / ou des eaux souterraines. L'origine principale de la pollution est l'activité humaine, l'industrie, l'agriculture et les rejets des déchets domestiques et industriels.

I.2. La pollution des eaux

La pollution de l'eau est la contamination des rivières, des lacs et des eaux souterraines, les océans dus à des substances nocives. L'eau est la seule condition pour la vie sur terre. Pour les humains, cette contamination pose un problème de santé.

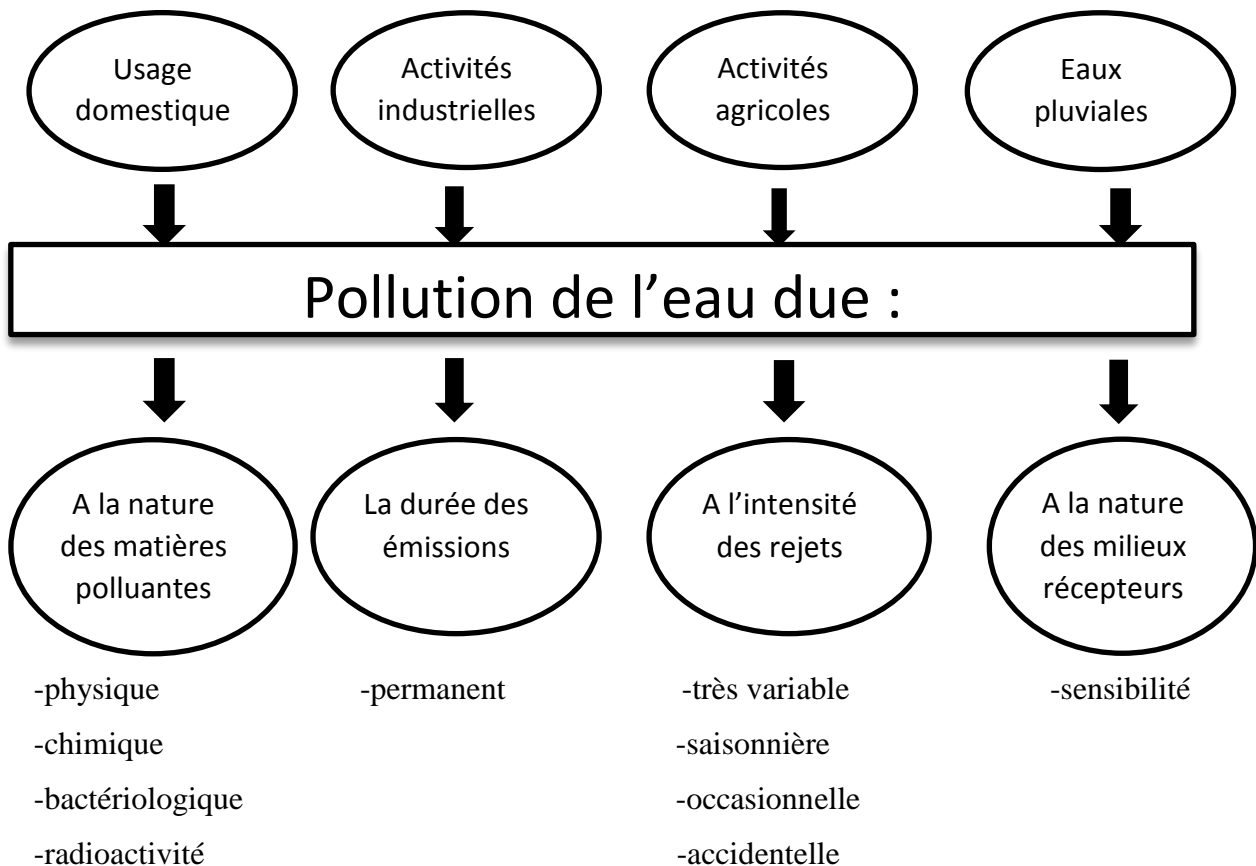


Figure I.1 : Nature de la pollution des eaux

I.3. La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Elle peut être due au contact de l'eau avec les gisements minéraux. Des irrptions

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions. [1]

I.4. La pollution industrielle

Les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité. Selon l'activité industrielle, les polluants sont divers: des matières organiques et des graisses; des hydrocarbures ; des métaux ; des acides, bases, produits chimiques divers; des eaux chaudes; des matières radioactives. [2]

I.5. Les principaux types de polluants

Tableau I.1 : Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines

<i>TYPES DE POLLUTION</i>	<i>NATURE</i>	<i>SOURCES</i>
> Physique		
pollution thermique	rejets d'eau chaude	centrales thermiques
pollution radioactive	radio-isotopes	installations nucléaires
> Matière organique	glucides, lipides, protides	effluents domestiques, agricoles, agro-alimentaires
	ammoniac, nitrates	élevages et piscicultures
> Chimique		
Fertilisants	nitrates, phosphates	agriculture, lessives
métaux et métalloïdes	mercure, cadmium, plomb, aluminium, arsenic...	industries, agriculture, pluies acides, combustion
Pesticides	insecticides, herbicides, fongicides	agriculture, industries
Organochlorés	PCB, solvants	Industries
composées organiques de synthèse	nombreuses molécules	Industries
Détersifs	agents tensio-actifs	effluents domestiques
Hydrocarbures	pétrole et dérivés	Industrie, pétrolière, transports
> Microbiologique	bactéries, virus, champignons	effluents urbains et d'élevage

I.6. Les eaux usées

I.6.1. Définition

Les eaux usées sont les déchets et la saleté qui sont transportés à travers les types liquides produits, par les activités humaines domestiques, agricoles et industriels [3]. Les eaux résiduaires urbaines sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine [4]. Une eau usée est un mélange de matières polluantes dispersées ou dissoutes dans l'eau qui a servi aux besoins domestiques ou industriels. Donc sous la terminologie d'eau résiduaire, on groupe des eaux d'origines très diverses qui ont perdu leurs puretés ; c'est-à-dire leurs propriétés naturelles par l'effet des polluants après avoir été utilisées dans des activités humaines [5].

I.6.2. Les types des eaux usées

Les eaux usées proviennent de quatre sources principales:

a) Les eaux usées domestiques: Ce sont les eaux usées qui proviennent des établissements et services résidentiels, produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères [6].

b) Les eaux usées industrielles: Ce sont les eaux usées qui proviennent des industries.

c) Les eaux de pluie et de ruissellement: Ce sont les eaux usées qui proviennent des précipitations atmosphériques.

d) Le ruissellement dans les zones agricoles: Ces fluides produits à partir de terres agricoles après le lavage et le ruissellement.

I.6.3. Origine des eaux usées

L'eau qui est collectée dans un réseau d'égout, apparaît comme un liquide trouble, généralement de couleur gris et contient des matières en suspension à des teneurs extrêmement variables. En plus des eaux de pluies, les eaux résiduaires urbaines sont principalement d'origine domestique mais peuvent contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle d'extrême diversité. [7]

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

a) Origine industrielle

- Pollution due aux matières en suspension minérale.
- Pollution due aux matières en solution minérale.
- Pollution due aux matières organiques et graisses.
- Pollution due aux rejets hydrocarbonés et chimiques divers.
- Pollution due aux rejets toxiques.

b) Origine domestique

Ces eaux sont généralement constituées de matières organiques dégradables et de matières minérales, ces substances sont sous forme dissoute ou en suspension. Elles se composent essentiellement par des eaux de vanne d'évacuation de toilette et des eaux ménagères d'évacuation des cuisines et salles de bains.

c) Origine agricole

Ce sont des eaux qui ont été polluées par des substances utilisées dans le domaine agricole. Il s'agit principalement :

- Des fertilisants
- Des produits phytosanitaires (herbicides, fongicides, insecticides...).

I.6.4. Caractéristiques des eaux usées

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physique-chimique et biologique. Ce potentiel de pollution exprimée en mg/L, est quantifié et apprécié par une série d'analyses.

I.6.5. Epuration des eaux usées

La station d'épuration permet de traiter les eaux polluées afin de réduire leur degré d'altération pour qu'elles puissent être réutilisées ou rejetées dans le milieu récepteur sans impacts. Les normes de rejet précisent les caractéristiques de ces eaux selon l'usage ultérieur et imposent par conséquent le niveau d'épuration à atteindre. Les procédés d'épuration les plus couramment utilisées reposent sur le principe biologique et se présentent selon deux systèmes différents :

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

- Systèmes intensifs: nécessitent plus d'énergie et font appel à des technologies appropriées.
- Systèmes extensifs: nécessitent plus d'espace et font appel aux pouvoirs épurateur de la nature [8].

II. LES METAUX LOURDS

II.1. Définition

Un métal lourd est tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont: le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Le tableau I.2 montre la classification des métaux lourds dans tableaux périodiques (gris).

Tableau I.2: Classification périodique des éléments selon Mendeleïev

Bloc s																		Bloc p															
H		<div style="display: flex; align-items: center; gap: 10px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; border: 1px solid black;"></div> Métaux lourds de densité > 5 </div>																															He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
Fr	Ra	Ac	Bloc f																														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr																	

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

II.2. Toxicité de métaux lourds

En toxicologie, ce sont des métaux à caractère cumulatif ayant des effets très néfastes sur les organismes vivants. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minérales présents à très faible concentration. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. La présence des métaux dans les eaux usées et l'environnement réduit fortement l'activité microbienne, en affectant par le processus biologique du traitement d'eau. La toxicité de métaux lourds dans les eaux usées dépend des facteurs comme concentration en métal, pH et solubilité des ions métalliques [10].

II.3. Caractéristiques générales des métaux lourds

a) Fer

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée. Le fer est ferromagnétique: les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ces champs [11]. Il présente deux valences principales :

- Fe^{2+} (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte
- Fe^{3+} (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

L'utilisation du fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, Fe est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de fer métallique et d'oxydes depuis des décennies [12]. Toutefois, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser 0,3 g/L parce que ce n'est pas bon pour le système digestif [13]. Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés.

b) Zinc

Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène [11]. L'état d'oxydation unique du zinc est +2.

Zn est présent dans plusieurs centaines d'enzymes, et participe aux échanges oxygène-gaz carbonique par les globules rouges. Le zinc intervient dans les processus immunologiques [12]. L'apport de cet oligo-élément diminue significativement la survenue de certaines infections. Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux et chez l'homme, dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg.L⁻¹ en Zn. A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale [14]. Les troubles physiologiques humains causés par ce type d'intoxications dans un cas primaire, vont comprendre des nausées et des troubles du système gastro-intestinal, et seront suivis de complications dans le système respiratoire ainsi que par des affections cutanées. Enfin, Zn est soupçonné être cancérogène pour l'homme [14,15].

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose.

c) Cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, la greenockite, est très rare et inexploité. Le cadmium est présent dans presque tous les minerais de zinc (la teneur en cadmium varie de 0,01 à 0,05 %). Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre. Dans les eaux naturelles l'ion Cd²⁺ prédomine au-dessous de pH 8. [18].

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol. L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium. D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps. Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont: Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants ; Fracture des os ; Echec de reproduction et même, probablement, infertilité ; Problèmes au système nerveux central ; Problèmes au niveau du système immunitaire ; Désordre psychologique ; Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer.

d) Arsenic

L'arsenic est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole As et de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des métalloïdes [11].

Les composés de l'arsenic rencontrés dans l'environnement correspondent principalement à des espèces inorganiques, présentant les deux degrés d'oxydation As^{+5} et As^{+3} arsénates et arsénites, respectivement, ils sont solides, liquides voire gazeux. L'exposition peut aussi se faire lors d'un contact de la peau avec un sol ou une eau contaminée. L'exposition à l'arsenic peut être plus élevée pour les personnes travaillant avec de l'arsenic, buvant des quantités importantes de vin, vivant dans des maisons contenant du bois traité, et celles vivant sur des terres agricoles où des pesticides contenant de l'arsenic ont été utilisés dans le passé.

Cela suggère que la prise de quantité importante d'arsenic inorganique peut intensifier les risques de développer un cancer, et plus particulièrement un cancer de la peau, du poumon, du foie ou un cancer lymphatique. Une exposition très importante à l'arsenic inorganique peut

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

provoquer une infertilité et des fausses couches chez les femmes; elle peut aussi engendrer une résistance moindre aux infections, des perturbations du cœur et des dommages au cerveau. Enfin l'arsenic inorganique peut altérer l'ADN. L'arsenic organique ne peut provoquer ni cancer ni altération de l'ADN. Mais une exposition à des doses élevées peut provoquer certains effets chez l'homme, comme par exemple des maux d'estomac ou des problèmes au niveau des nerfs.

e) **Cuivre**

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Les études chimiques montrent que Cu reste à l'état d'ion $2+$ jusqu'à un pH de 6 eaux naturelles. Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre ($2+$) prédomine. Le cuivre forme aussi plusieurs complexes avec des ligands organiques.

Sa résistance à la corrosion et sa toxicité empêchant la prolifération et la fixation d'algues et d'organismes marins a encouragé ses usages dans la marine, sous forme de cuivre ou plus souvent de laiton. [12]. Le cuivre à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'Homme, causant la maladie de Wilson. Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes pour de nombreux organismes: algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques. Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort.

f) **Plomb**

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82 [11]. Le Pb natif est rare, et dû à son caractère chalcophile il est associé au gisement de sulfures; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86,6 % en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn, à l'argent et le plus abondamment au cuivre.

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4 % des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique. Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques, l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie représentant environ 80 % des émissions de Pb dans l'environnement. Actuellement plusieurs applications de ce métal sont encore trouvées, bien

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

que beaucoup d'applications historiques du plomb aient maintenant été proscrites en raison de sa toxicité [12]. Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer, les rayons X. Les accumulateurs électriques sont devenus la principale utilisation du plomb. Les pigments et autres composés chimiques représentent 12 % de la consommation [12].

Pb n'est pas un oligo-élément et il possède un caractère toxique bien connu. Les formes organiques et inorganiques du Pb ont des effets toxiques chez l'homme. Cependant, la toxicité des espèces organiques est beaucoup plus grande que celle des espèces inorganiques, son passage privilégié chez l'homme l'est par la chaîne alimentaire. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que: Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie; augmentation de la pression artérielle; problèmes aux reins; fausses couches; perturbation du système nerveux; dommages au cerveau; déclin de la fertilité des hommes; capacités d'apprentissage des enfants des enfants diminuées; perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité. Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur le système nerveux et le cerveau de l'enfant à naître.

II.4. Origine des métaux lourds

a. Origine naturelle

On peut souligner des teneurs moyennes très faibles dans la croûte terrestre, qui sont souvent inférieures à celles du fond géochimique observé dans certaines formations. Elle dépend en premier lieu de la teneur dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol, qui ont pu lessiver ou plus généralement concentrer l'élément en question.[20]

b. Origine anthropiques

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres compartiments. Les origines anthropiques des métaux lourds sont diverses, le tableau I.2 nous

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

renseigne sur les flux naturels (altération des roches,...) et anthropogénique lié aux activités humaines. [21]

II.5. Pollution par les métaux lourds

a. Les effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur l'environnement et d'identification les risques des métaux lourds dépendent de tests d'écotoxicité terrestres et aquatiques [9]. A ce phénomène il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires. Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [23].

La liste des métaux à surveiller varie selon les milieux considérés : émission atmosphériques, rejets dans l'eau, et dans le sol dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (en 10^9 g an⁻¹) [22].

Les métaux	Air	Sol	Eau
Arsenic (As)	19	82	42
Zinc (Zn)	132	1322	237
Chrome (Cr)	31	898	143
Plomb (Pb)	332	759	138
Nickel (Ni)	52	294	114
Cuivre (Cu)	35	971	112
Mercure (Hg)	3,6	8,3	6,5
Cadmium (Cd)	7,6	22	9,1

b. Les effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérogènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie. Les métaux lourds

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne.

II.6. Procédés d'élimination des métaux lourds

Le problème de l'élimination des métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basse. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination de ces métaux; adsorption; filtration par membrane; échange d'ions; électrocoagulation-floculation; fixation biologique et précipitation chimique.

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

Références

- [1] Miquel, MG., Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé- rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001.
- [2] Colas, R., La pollution des eaux, coll, « Que dais je ? » P U F, Paris 4eme édition, 1977.
- [3] Mara, D.D., Sewage treatment in hot climates, Ed. John willey and sons, 1980.
- [4] Rejsek, F., Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, 2002.
- [5] Gérard, G.C., L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants. Versailles, Institut National de la recherche Agronomique (Coll. « Un point sur ... »), 1999.
- [6] Directive Européenne du (91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires, 1991.
- [7] Rodier, J., Bazin, C., Broutin, J. P., Chambon, P., Champasaur, H., Rodi, L., L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats. Ed. Dunod, Paris, 2005
- [8] Guide d'assainissement : Direction Assainissement et Environnement de l'ONEP.
- [9] Berthelin, J., Bourrelier, P, H., Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion, Académie des sciences, Rappel n°42, Technique et documentation, 1998.
- [10] Chipasa, K, B., Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system, Waste Management 23, 135–143, 2003
- [11] Mahan, B, H., Química, Curso Universitario, Fondo Educativo Interamericano S, A, 1987.
- [12] Anonyme., BritannicaEncyclopedia, Sociedad Comercial y Editorial santiago Ltda., Lima, 2800 pp, 2007.
- [13] O, P, S., Guías para la Calidad del Agua Potable, Criterios relativos a la salud y otra información de base, Publicación científica 506, Organización Panamericana de la Salud, Washington, 350 pp, 1987.
- [14] Emsley, J., The elements, Oxford University Press-Clarendon Press, New york, 264 , 1991.
- [15] Yong, R, N., Mohamed, A, M, O., Warkentin, B, P., Principles of Contaminant Transport in Soils, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 327, 1993.
- [16] Laperche, V., Bodéan, F., Dictor, M, C., Baranger, P., Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués, BRGM, 90, 2003.

CHAPITRE I: LA POLLUTION ET LES METAUX LOURDS

- [17] Hem, J, D., Chemistry and occurrence of cadmium and zinc in surface water and ground water, *Water Resources Research*, 8: 661-679, 1972.
- [18] Lum, R,R., Cadmium in freshwaters: the Great Lakes and St, Lawrence River, In: J, O, Nriagu et J, B, Sprague (Eds.), *Cadmium in the Aquatic Environment*, Wiley, New York, pp, 35-50, 1987.
- [19] Benito, V., Devesa, V., Munoz, O., Suner, M, A., Montoro, R., Baos, R., Hiraldo, F., Ferrer, M., Fernandez, M., Gonzalez, M, J., Trace elements in blood collected from birds feeding in the area around Donana National Park affected by the toxic spill from the Aznalcollar mine, *Science of The Total Environment*, 242(1-3): 309-323, 1999.
- [20] Morel, R., *Les sols cultivés*. Lavoisier, Paris (1996).
- [21] Dietrich, M., *Les métaux lourds et leurs effets sur la santé*, conférence, l'école polytechnique de Zurich, 14 mai 1998.
- [22] Académie des sciences, *Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestions*, Rapport n°42 Août 1998.
- [23] Galsomies, L., *Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses*, ADEME édition, 1999.

I. L'ARGILE

I.1. Introduction

L'argile est une matière naturelle utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "Argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1]. Tous les minéraux argileux ne sont pas des phyllosilicates (quartz, feldspath), ni même des silicates (oxydes) [2]. Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent, on trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques.

I.2. Propriétés des argiles

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [3]. L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence de charges électriques sur ces surfaces, l'échangeabilité des cations inter foliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles. L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

- Les argiles avec leurs faible tailles confère une forte réactivité chimiques et physiques ainsi une importante surface de contact.

- Les argiles sont des minéraux aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates dont l'unité de base et le feuillet.

- La présence des sels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques.

- Les argiles ont des propriétés chimiques du fluide hydratant.

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

I.3. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental. Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante. La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace inter foliaire. Cet espace inter foliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations [5].

I.4. Domaines d'études

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. Sa capacité d'absorption est utilisée pour la réalisation des cosmétiques et de médicaments. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales. Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements. Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel. Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants

I.5. Argiles et environnement

Les argiles ont des propriétés d'adsorption et d'absorption et une capacité à former des complexes organo-minéraux, ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, et chargée négativement, et neutralisée par des cations positifs. Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique [4].

La capacité d'échange cationique (CEC ou T pour capacité totale) d'un sol est la quantité de cations que celui-ci peut retenir sur son complexe adsorbant à un pH donné. La CEC

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

correspond donc au nombre de sites négatifs dans la matrice du sol. Chaque sol a une CEC bien précise qui correspond à la somme S des principaux cations : calcium, potassium, magnésium, sodium et ammonium appelée "somme des bases échangeables". Cette CEC est en quelque sorte le garde-manger du sol. Plus le sol est riche en argile et matière organique, plus sa CEC est importante

I.6. Classification des minéraux argileux

La classification des argiles repose sur la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série Te.Oc) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.

- Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série Te.Oc.Te): appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses); l'épaisseur du feuillet varie de 9,3 à 15 Å.

- Les minéraux de type 2.1.1 (feuillet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc) appelés aussi série à 14 Å. Ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace inter foliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe du chlorite $d = 14 \text{ \AA}$.

- Minéraux inter stratifiés: un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives.

I.7. Rétention des métaux par les argiles

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont:

- Précipitation : Engendre l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral. Elle résulte d'une rupture de sursaturation, après nucléation hétérogène;

- Absorption : Correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide;

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

- Echange d'ion : Correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable, par un ion présent à l'état dissous.

- Adsorption : est engendré par la formation de liaison de type physique ou chimique entre la surface d'argile et d'espèce dissoute. Dans notre étude on s'intéresse à ce phénomène.

II. ADSORPTION

II.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide, appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [6,7].

II.2. Les types d'adsorption

a) Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole [8].

b) Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [8].

II.3. Mécanismes d'adsorption

Deux types de liaisons:

- liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): liaisons ioniques et échanges de ligands.
- liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du solide appelé adsorbant [9]. En quatre étapes :

- Transfert de la particule très rapide.
- Déplacement de l'eau liée jusqu'à être en contact du solide rapide.
- Diffusion à l'intérieur du solide sous l'influence du gradient de concentration lente.
- Adsorption dans un micropore très rapide

II.4. Paramètres affectant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [10,11].

II.4.1. Caractéristiques de la molécule

a) Taille des molécules adsorbés: la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique et hydroxyle respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé.

b) Solubilité: Les constantes d'adsorption ont plus importants quand la solubilité du composé diminue.

c) pKa: un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa.

d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée: l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger, mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

II.4.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m².g⁻¹. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

La température définit la nature de l'adsorption, peut également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé.

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

II.4.3. Capacité d'adsorption

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante

$$Qt = \frac{(C_o - Ct) \cdot V}{m}$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg.g⁻¹).

C_o : Concentration initiale du substrat (mg.L⁻¹)

C_t : Concentration du substrat (mg.L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

CHAPITRE II: L'ARGILE ET ADSORPTION

Références

- [1] Bouktah, H., «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie, 2008.
- [2] Kadouche, S., «Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux» Thèse de doctorat de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Algérie, 2013.
- [3] Belaib, F., « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine Algérie, 2006.
- [4] Ghazala, M., « synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charges en métaux lourds» Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V Agdal Rabat-Maroc, 2009.
- [5] Benguella, B., « Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen Algérie, 2009.
- [6] Desjardins, R., Le traitement des eaux 2ème édition revue, Édition de l'école polytechnique de Montréal, 1990.
- [7] Arias M., Barral, M, T., Mejuto, J, C., J. Chemosphere, 48, 1081–1088, 2002.
- [8] Arris, S., CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008.
- [9] Montacer, H., Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau, Doctorat d'état, 1999.
- [10] Perrat, C., Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption, Mémoire de DEA, 2001.
- [11] Mekaoui, M., Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau, Thèse d'état, 2001.

III.1.Choix des contaminants

Les métaux ciblés dans ce travail: le zinc, le plomb et le cadmium, ces derniers ont des propriétés toxiques. Ils ne sont pas toujours éliminés par processus naturels mais sont concentrés dans la faune et la flore.

III.2. Choix du matériel à étudier

Les échantillons ciblés dans ce travail sont:

- les eaux potables (eaux de robinet) de Remchi, Ain Youcef et Rehiba
 - le barrage Sekak
 - trois différents points dans le port de Ghazaouet.
1. Le Port de Ghazaouet: Algérie Nord-Ouest est situé à 75 km au nord-est de la ville de Tlemcen et nous avons pris des échantillons de 3 points :
 - a) Point1: Le premier emplacement est situé près de l'usine de zinc où l'eau est mobile (figure III.1).
 - b) Point 2: Il se trouve à environ 15 mètres du premier point, Il est le point de contact entre la mer et le rejet d'usine de zinc (Figure III.1).
 - c) Point 3: Ce point est d'environ 500 mètres du premier point, Lorsque ce point est situé dans le port de Ghazaouet (Figure III.2).
 2. Barrage sekak: située au nord-est de Tlemcen (Figure III.3)
 3. L'eau potable de différentes régions de l'état de Tlemcen (l'eau de robinet):
 - a) Remchi est situé dans l'ouest Algérie nord de la province de Tlemcen environ 30 km de la wilaya.
 - b) Ain Youcef: commune située au nord-est de Tlemcen à une altitude de 277 m du niveau de la mer.
 - c) Rehiba: quartier centre-ville de Tlemcen

Pour suivre l'évolution de la teneur en minéraux en fonction de nombreux paramètres physique et chimique (le temps, le pH, la température), plusieurs échantillons ont été prélevés à des dates différentes.

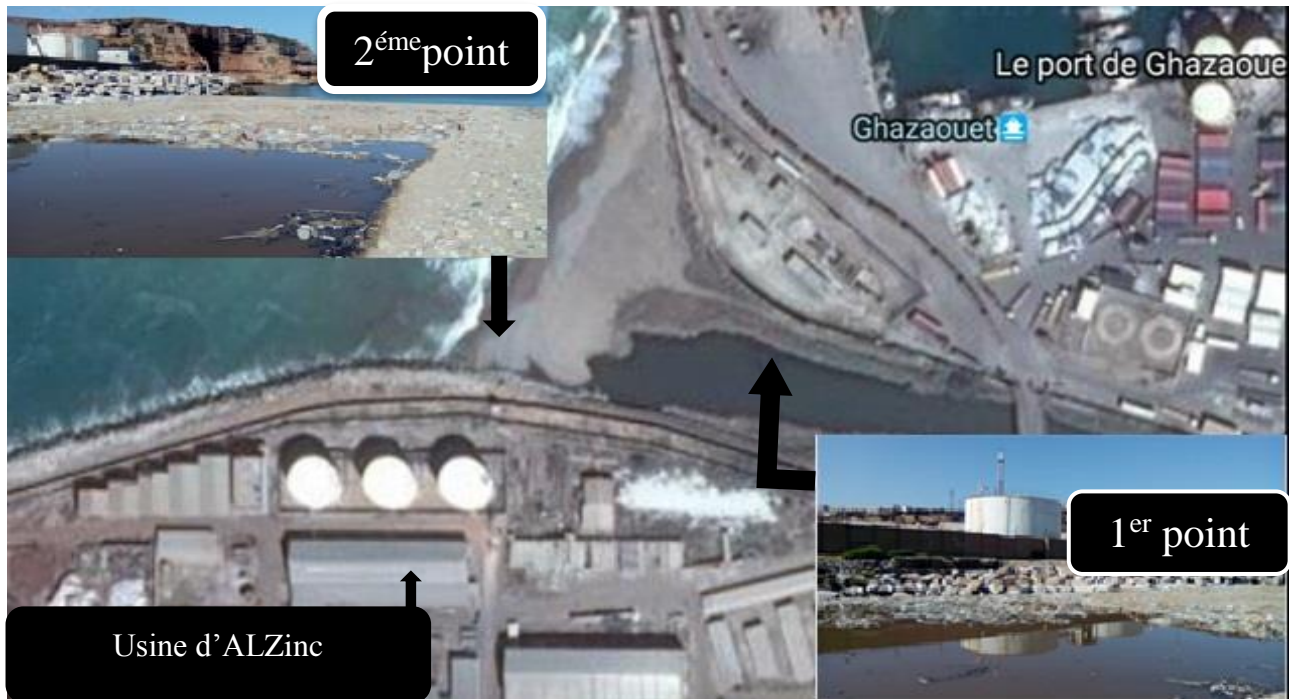


Figure III.1: les points 1,2 ciblés pour l'échantillonnage



Figure III.2: le point 3 ciblé pour l'échantillonnage



Figure III.3 : Barrage Sekak ciblé pour l'échantillonnage

III.3.Les adsorbants

a) La terre décolorante

La terre décolorante (TD) ou appelée bentonite acide activée, utilisées au cours de notre travail sont extraites du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen). Elles nous ont été fournies à l'état, finement broyées par la société (ENOF), des bentonites de Maghnia (Tlemcen).

La composition chimique que la terre décolorante présente une teneur élevée en SiO_2 à tendance aluminique.

Le tableau 1 montre les résultats de l'analyse chimique de la terre décolorante.

Chapitre III: METHODES ET MATERIELS

Tableau III.1: Composition chimique de la terre décolorante

% Massique	Composition chimique
SiO ₂	65, 4
Al ₂ O ₃	14, 46
Fe ₂ O ₃	1, 19
Na ₂ O	2, 15
CaO	2, 03
K ₂ O	0, 08
MgO	1, 93
TiO ₂	0, 11
Perte au feu	12, 1
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4, 52

La capacité d'échange cationique (CEC) pour la terre décolorante est de 80 meq/100g.

b) Les bentonites

Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites. La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs, etc.). Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75 % de montmorillonite.

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiants de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

Chapitre III: METHODES ET MATERIELS

c) Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{2+} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires.

Tableau III.2: Composition chimique de la bentonite

Elément	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂
(%)	65,2	17,25	2,10	2,15	1,20	3,10	0,60	0,20
Massique								

III.4. Matériels

- Eau ultra pure
- Fioles jaugées classe A.
- Micropipettes réglable, de capacité 1 mL.
- Béchers, Classe A.
- Les barreaux
- Purificateur d'eau
- Argile (BB, BS, TD)
- Spectrophotomètre d'absorption atomique
- La centrifugation
- Agitateur magnétique
- Balance analytique



Figure III.4: Balance analytique



Figure III.5: Agitateur magnétique

❖ La centrifugation

La centrifugation est une opération de séparation mécanique, par action de la force centrifuge, de deux à trois phases entraînées dans un mouvement de rotation. On peut séparer deux phases liquides, une phase solide en suspension dans une phase liquide, voire deux phases liquides contenant une phase solide (Figure III.6).



Figure III.6: La centrifugation

❖ Spectrophotomètre d'absorption atomique

Les spectromètres d'absorption atomique Perkin Elmer 900 est instrument compact et performant grâce à leur nouvelle optique entièrement fermée basé sur la technologie fibre optique (Figure III.7). Il possède toutes les capacités de la version F en mode flamme, avec en plus un four graphite avec correction par arc deutérium. Le spectromètre d'absorption Perkin Elmer 900H incorpore toutes les dernières innovations de Perkin Elmer: Caméra dans le four, Total Flow control, mesure d'impédance de tube graphite. Idéale pour les laboratoires de contrôle.

Principe



Figure III.7 : Les spectromètres d'absorption atomique Perkin Elmer 900

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre:

Chapitre III: METHODES ET MATERIELS

$\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes des éléments absorbants selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

La lampe à cathode creuse



Figure III.8 : La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse. La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

La flamme – atomisation



Figure III.9: La flamme de spectrophotomètres d'absorption atomique

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou les particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon. Le rôle du monochromateur consiste à éliminer toute la lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille.

III.5. Préparation de matériel

Toute la verrerie et les récipients sont préparés avant l'échantillonnage selon la procédure suivante :

- Laver le récipient et le couvercle avec le détergent et l'eau du robinet.
- Rincer abondamment à l'eau du robinet.
- Tremper dans une solution aqueuse d'acide nitrique de 69 % pendant 24 h.
- Complètement vide et rempli d'une solution aqueuse de 69 % d'acide nitrique.
- Rincer à l'eau de distillée puis sécher.

III.6. Procédure du prélèvement

Les eaux récoltées sont placées directement dans les récipients déjà nettoyés. Les récipients sont rincés trois fois avant l'échantillonnage, puis remplis et clairement étiquetés. La mesure des paramètres (température, pH) dans chaque récipient est effectuée avant d'ajouter 5 gouttes d'acide nitrique à 69 % pour ramener le pH à 2.

III.7. Paramètres mesurés dans le terrain

a) Température

La température mesurée de l'eau sur le site à l'aide d'un thermomètre enregistré dans le dispositif de mesure. Il est nécessaire de corriger l'analyse et d'autres paramètres qui dépendent étroitement de la conductivité.

b) Potentiel Hydrogène (pH)

Le pH mesure la concentration en ions H^+ dans l'eau. Il reflète ainsi l'équilibre entre les acides et la construction sur une échelle de 0 à 14. La valeur de 7 est neutre. La zone située entre 0 et 7 est un moyen acide, et entre 7 et 14 mélange de base. Le pH donne une information sur la qualité de l'eau. Par exemple, l'eau de surface a un pH compris entre 7 et 8. Eaux souterraines d'eau ont un pH compris entre 5,5 et 8. Reflète le pH très basique. Le pH du lac dépend de l'âge et des déchets déversés. Au cours de sa formation, le lac a un pH basique (ou alcalin) et d'acide progressivement.

Tableau III.3: Caractéristiques des échantillons

	Température °C	pH	Conductivité ms/cm	Apparence
Port point 1	21	7,96	32,3	Trouble
Port point 2	19	8,08	nd	Clair
Port point 3	22	8,13	nd	Transparent
Barrage sekak	20	8,39	11,23	Trouble
Remchi	18	7,54	0,50	Transparent
Ain youcef	19	7,80	nd	Transparent
Eaux distille	20	7,9	3,41	Transparent

III.8. Méthode

III.8.1. courbe étalonnage

Plusieurs concentrations différentes: 1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm et 5 ppm des solutions standards de différents métaux étudiés ont été préparés et ceci pour réaliser les courbes d'étalonnage. Ainsi, en solution standard la concentration de 1000 mg/L en cadmium où en zinc où en plomb). 1 mL est pris et mis dans une fiole de 100 mL puis ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 V_2 \qquad 1000 \cdot V_1 = 10 \cdot 100 \qquad V_1 = \frac{10 \cdot 100}{1000} = 1 \text{ mL}$$

A partir de la solution 10 ppm, différentes dilutions ont été réalisés. Ainsi, V_2 est pris à partir de C_2 et mis dans une fiole de 25 mL. Le tableau suivant résume les différentes valeurs en concentration du métal. Le calcul est répété pour les trois métaux étudiés: cadmium: Cd, zinc : Zn et plomb: Pb

$$C_2 V_2 = C_3 V_3 \qquad \longrightarrow \qquad 10 \cdot V_2 = C_3 \cdot 25 \qquad \longrightarrow \qquad V_3 = \frac{C_3 \cdot 25}{10}$$

Tableau III.4 : Les volumes calculés pour différentes concentrations préparés

C ₃ (ppm)	1	2	3	4	5
V ₂ (mL)	2,5	5	7,5	10	12,5

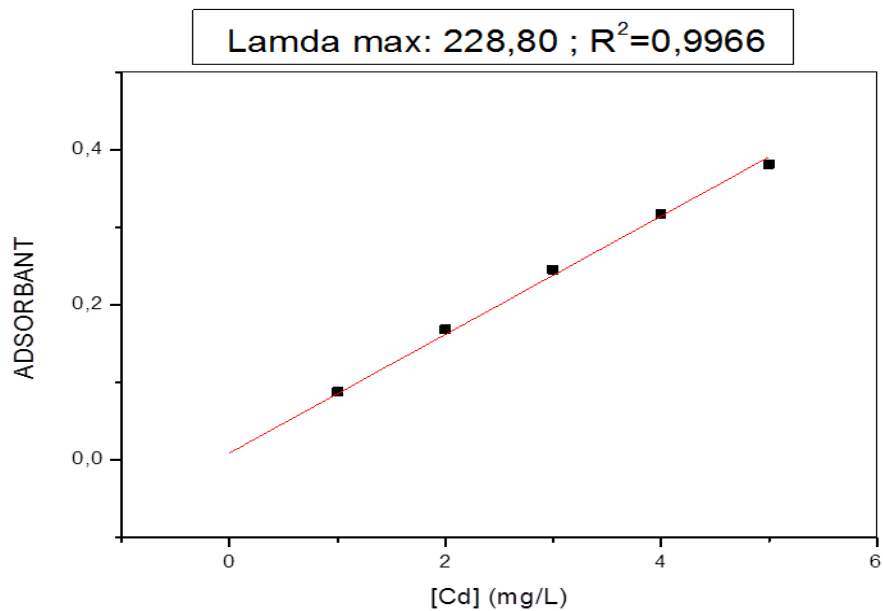


Figure III.10: Courbe d'étalonnage pour le métal cadmium

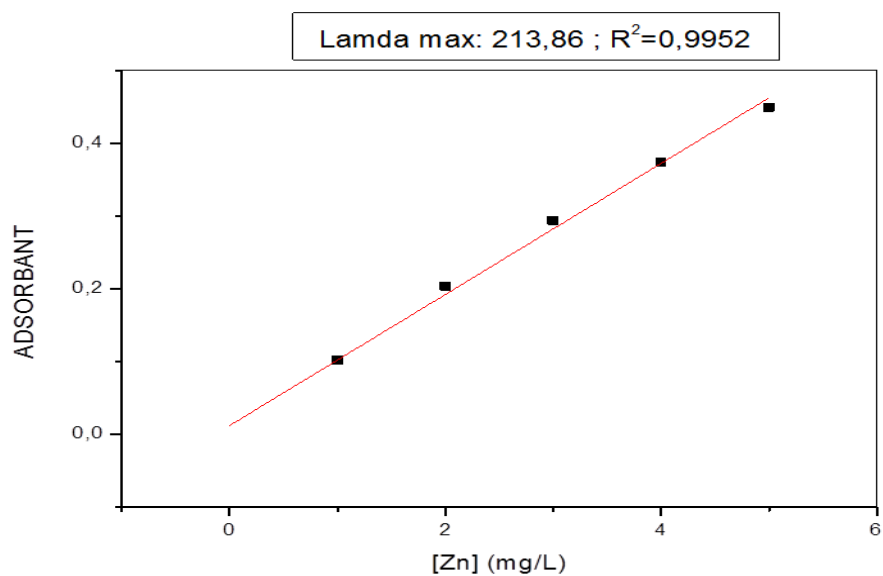


Figure III.11: Courbe d'étalonnage pour le métal zinc

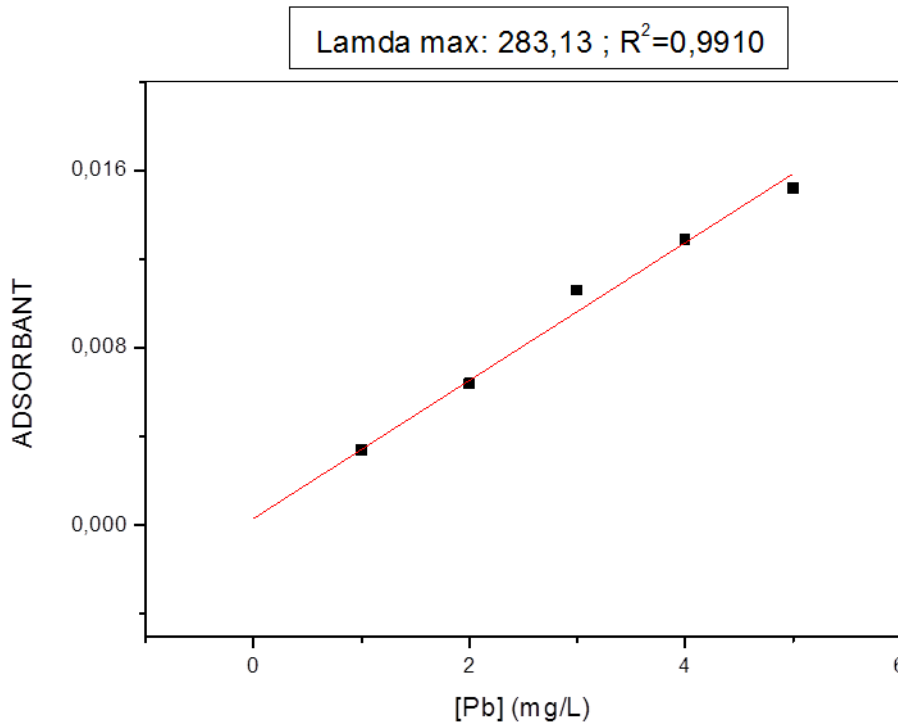


Figure III.12: Courbe d'étalonnage pour le métal plomb

Les courbes d'étalonnages résumées dans les figures III.1, III.2 et III.3 seront exploitées à l'aide d'un logiciel Win Lab for AA existant dans l'appareil pour déterminer les différentes concentrations en métaux inconnus dans tous nos échantillons étudiés.

III.8.2. Matériaux de rétention des métaux lourds

1. Préparation des échantillons pour rétention

Les différentes eaux ont été analysées après contact avec l'argile.

Les argiles testées: bentonite brute (BB), bentonite sodique (BS) et terre décolorant (TD).

a) Préparation de l'eau de Remchi pour rétention des métaux

Mode opératoire 1: 10 mg de bentonite brut est pesé puis mis en contact avec 10 mL d'eau prélevée de la région de Remchi. L'agitation est maintenue à des temps différents. La séparation des deux phases: liquide et solide a été réalisé par centrifugation. Le filtrat sert pour l'analyse par absorption atomique.

Mode opératoire 2: le même mode opératoire que 1, on remplace la bentonite brute par la bentonite sodique.

Mode opératoire 3: le même mode opératoire que 1, on remplace la bentonite brute par la terre décolorante.

CHAPITRE III: METHODES ET MATERIELS

b) Préparation d'autres échantillons pour la rétention

Les mêmes modes opératoires de (a) sont utilisés en remplaçant l'eau de Remchi par Port point 1, Port point 2, Port point 3 et par d'autres échantillons: Rehiba, Sekak et Ain Youcef,

2. Calcul du pourcentage d'adsorption

Le filtrat de la solution traitée par une des argiles est analysé par l'absorption atomique. Cette dernière permet de déterminer la concentration en métal restante C_t .

La relation suivante permet de calculer le pourcentage d'adsorption $A\%$

Soit :

$$A(\%) = \frac{(C_o - Ct) \times 100}{C_o}$$

Exemple de calcul 1

On veut calculer le pourcentage d'adsorption du métal cadmium pour l'échantillon port point 2 en contact avec la bentonite brut.

La concentration initiale en cadmium: $[Cd]_0 = 0,123 \text{ mg/L}$

La concentration en instant t: $[Cd]_t = 0,114 \text{ mg/L}$ donc :

$$A(\%) = \frac{(0,123 - 0,114) \times 100}{0,123} = 7,317 \approx 7,32 \%$$

Exemple de calcul 2

On veut calculer le pourcentage d'adsorption du métal plomb pour l'échantillon port point 2 en contact avec la terre décolorante.

La concentration initiale en plomb: $[Pb]_0 = 0,087 \text{ mg/L}$

La concentration en instant t: $[Pb]_t = 0 \text{ mg/L}$ donc :

$$A(\%) = \frac{(0,087 - 0) \times 100}{0,087} = 100 \%$$

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Région de Remchi

Remchi, se situe dans l'ouest Algérie, sur le nord de la province de Tlemcen environ 30 km de la Méditerranée.

a) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Remchi

Dans cette partie on veut analyser les eaux potables de la région de Remchi, et de déterminer les teneurs des différents métaux (cadmium, zinc, plomb). Les résultats obtenus sont regroupés dans tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Concentrations des métaux lourds dans la région Remchi.

	Cd	Zn	Pb
[métaux] mg/L	0,027	0,056	0

L'examen des résultats obtenus nous a permis de constater que la concentration du Zn est importante par rapport à la concentration du Cd. L'eau potable de cette région n'est pas polluée par le plomb. L'eau potable de la région de Remchi contient des concentrations en métal variées, par ordre décroissant on remarque que $[Zn] > [Cd] > [Pb]$.

b) Détermination des teneurs des différents métaux lourds dans la région Remchi par rétention d'argile

On a voulu tester l'efficacité des matériaux naturels tels que les argiles dans la dépollution des eaux de Remchi, pour cette raison, une quantité d'eau de la région de Remchi a été mise en contact avec différents types d'argiles (bentonite brute, bentonite sodique, terre décolorante) pendant 24 h. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Concentrations des différents métaux après traitement des eaux de la région de Remchi avec les argiles pendant 24h

Argiles	[Cd]	[Zn]
	0,027	0,056
BB	0	0,017
TD	0	0
BS	0	0,01

On constate d'après l'examen des résultats obtenus que les argiles utilisées dans le traitement de l'eau de la région de Remchi sont efficaces. Il y a une élimination complète du cadmium

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

lors l'application des différents types d'argiles, tandis que dans le cas du zinc, on remarque que la terre décolorante a éliminé totalement ce polluant, par contre il reste de faible concentration de ce métal lors le traitement avec la bentonite brute (BB) et la bentonite sodique (BS).

IV.2. Région de Sekak

Le barrage de la région de Sekak se situe au nord-est de Tlemcen et en dehors du siège de l'Etat de 32 km et la municipalité à Ain Youcef de 7 km.

a) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Sekak

Le barrage de la région de Sekak est une source importante d'eau, pour cette raisons on a voulu déterminer les teneurs des métaux lourds tels que le cadmium, zinc et le plomb présent dans ce barrage.

Les concentrations initiales des différents métaux étudiés de l'eau Sekak sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.3 : les teneurs des différents métaux dans la région Sekak

	Cd	Zn	Pb
[métaux] mg/L	0,027	0,031	0

D'après le tableau IV.3 qui présente les concentrations des métaux dans la région Sekak, on remarque que le zinc est fortement présent par rapport aux deux autres métaux. On remarque aussi que le plomb ne se trouve pas dans les eaux du barrage.

On peut dire que le classement des métaux qui se trouvent dans le barrage par ordre décroissant se fait comme suit: $[Zn] > [Cd] > [Pb]$.

b) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Sekak après le traitement avec différents types d'argiles

c)

La présence du cadmium et du zinc dans les eaux du barrage Sekak nécessite impérativement de tester l'efficacité des différents types d'argiles pour dépolluer cette eau. Après 24 h de contact argile-métal on a obtenu les résultats qui sont regroupés dans le tableau IV.4

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.4 : Teneurs en après contact avec l'argile dans la région Sekak pendant 24h

Argile	[Cd] 0,027	[Zn] 0,031
BB	0	0
TD	0	0
BS	0	0

Le tableau des résultats montre que les argiles utilisées sont efficaces dans la dépollution des eaux de la région Sekak après 24 h de contact.

IV.3. Région d'Ain Youcef

La région d'Ain Youcef est une commune située au nord-est de la ville de Tlemcen à une altitude de 277 m du niveau de la mer. Et en dehors du siège de l'Etat du 25 km.

a) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Ain Youcef

Dans cette partie, on a voulu analyser les eaux potables de la région d'Ain Youcef, et de déterminer les teneurs des différents métaux de cadmium, zinc et plomb. Les résultats obtenus sont regroupés dans tableau IV.5.

Tableau IV.5 : les concentrations différentes métaux dans la région Ain Youcef

	Cd	Zn	Pb
[métaux] mg/L	0,027	0,121	0

L'eau potable de cette région n'est pas polluée par le plomb. L'examen des résultats obtenus nous a permis de constater que la concentration du zinc est importante par rapport la concentration du cadmium. L'eau potable de la région de Remchi contient des concentrations en métal variable, le classement par ordre décroissant est comme suit: $[Zn] \gg \gg [Cd] > [Pb]$.

b) Rétention des métaux par l'argile pour la région Ain Youcef

On a voulu tester l'efficacité les argiles dans la dépollution des eaux d'Ain Youcef, pour cette raison, on a mis l'eau en contact avec différents types d'argile pendant 24 h. Les résultats obtenus sont regroupés dans tableau suivant :

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.6 : les teneurs des différents métaux après contact avec l'argile dans la région Sekak pendant 24 h

Argile	[Cd]	[Zn]
	0,027	0,121
BB	0	0,101
TD	0	0,061
BS	0	0,038

On remarque que d'après l'examen des résultats obtenus que les argiles utilisées pour le traitement de l'eau de la région d'Ain Youcef sont efficaces. Il y'a une élimination complète du cadmium lors de l'application des différents types d'argiles. Par contre il reste de faible concentration du zinc lors le traitement avec argile. L'efficacité des argiles utilisées par ordre décroissant est comme suivant: [BB] > [TD] > [BS].

IV.4. Région de port point 1

Le port de Ghazaouet est situé à 75 km au nord-est de la ville de Tlemcen. On a pris des échantillons de différentes régions du port.

- ✓ Point 1: Le premier emplacement est situé près de l'usine d'Al-zinc où l'eau est mobile.

a) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Port point 1

L'eau du port du point 1 est une source importante d'eau, pour cette raisons on a voulu déterminer les teneurs des métaux lourds en Cd, Zn et Pb présentent dans ce port.

Les concentrations initiales des différents métaux Cd, Zn et Pb de l'eau port point 1 sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau IV.7 : Concentrations de différents métaux dans la région Port point 1

	Cd	Zn	Pb
[métaux] mg/L	0,059	0,098	0

Le tableau IV.7 présente les concentrations des métaux dans la région Port point 1, on remarque que le zinc est fortement présent par rapport aux deux autres métaux, On remarque aussi que le plomb n'existe pas dans les eaux du port point 1. Le classement des métaux qui se trouvent dans le port point 1 par ordre décroissant est comme suit: [Zn] > [Cd] > [Pb].

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

b) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Port point 1 par rétention d'argile

On doit impérativement tester l'efficacité des différents d'argiles pour décontaminer cette eau du port point 1 puisqu'il y a présence du cadmium et zinc. Les résultats des concentrations des métaux après contact avec l'argile pour une durée de 24 h sont regroupés dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Concentrations des différents métaux après 24h du contact avec les argiles

Argile	[Cd]	[Zn]
	0,059	0,098
BB	0,032	0,187
TD	0,032	0,203
BS	0,033	0,107

On constate d'après l'examen des résultats obtenus que les argiles utilisées dans le traitement de l'eau de la région d'Ain Youcef sont efficaces pour le cadmium, car quel que soit l'argile la concentration en métal a diminué. Pour le zinc, les teneurs de ce métal après traitement avec les argiles ont augmenté, $[C_t] > [C_0]$ ceci est due fortement aux relargage de métaux qui se trouvent dans d'argile vers l'eau du port point1.

IV.5. Région de Port point 2

Le port point 2 se trouve à environ 15 mètres du premier point, c'est le point de contact entre la mer et les rejets d'usine d'Al- zinc.

a) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Port point 2

Dans cette partie, on a voulu analyser les eaux de port point 2 et de déterminer les teneurs des métaux cadmium, zinc et plomb. Les résultats obtenus sont regroupés dans tableau IV.9.

Tableau IV.9 : Les concentrations différentes métaux dans la région Port point 2

	Cd	Zn	Pb
[métaux] ₀ mg/L	0,123	0,132	0,087

L'examen des résultats obtenus nous a permis de constater que la concentration du Zn est importante par rapport la concentration des autres métaux. L'eau du port en point 2 contient

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

de différents concentrations en métal, l'ordre décroissant des métaux retenus est comme suit: $[Zn] > [Cd] > [Pb]$.

b) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Port point 2 par rétention d'argile

L'efficacité des argiles dans la décontamination des eaux de port point 2 a été réalisé pour cela une quantité de l'eau de la région du port en point 2 a été mis en contact avec différents types d'argiles pendant 24h. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau IV.10 : Concentrations des différents métaux après contact avec les argiles pendant 24h

Argile	[Cd]	[Zn]	[Pb]
	0,123	0,132	0,087
BB	0,114	0,913	0,082
TD	0,114	0,800	0
BS	0,113	0,217	0

Le tableau IV.10 montre que le plomb a été éliminé par les différents types d'argiles utilisés: terre décolorante et bentonite sodique. L'élimination du zinc est faible lors le traitement avec les trois argiles étudiés. Les teneurs en Zn ont augmenté $[Ct] > [Co]$ pour tous les types d'argile, ceci peut être expliqué par le relargage des métaux constituant l'argile.

IV.6. Région de port point 3

Ce port point 3 est d'environ 500 mètres du premier point dans le port de Ghazaouet.

a) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Port point 3

Le tableau IV.11 regroupe les teneurs des différents métaux de l'eau port point 3.

Tableau IV.11 : Teneurs des différents métaux dans la région Port point 3

	Cd	Zn	Pb
[métaux] mg/L	0,121	0,112	0,282

Le tableau IV.11 présente les concentrations différentes métaux dans la région Port point 3. Le plomb est très élevé. L'eau du port en point 3 contient de différents concentrations en métal, l'ordre décroissant des métaux retenus est comme suit

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Région de port point 3 : [Pb] > [Cd] > [Zn]

b) Détermination des teneurs des différents métaux dans la région Port point 3 par rétention d'argile

Le tableau IV.12 regroupe les teneurs des métaux Cd, Zn et Pb de l'eau du port point 3 après contact de 24 h de trois types d'argiles (BB, TD, BS):

Tableau IV.12 : les teneurs des différents métaux après 24 h de contact avec l'argile dans la région Port point 3

Argile	[Cd]	[Zn]	[Pb]
	0,121	0,112	0,282
BB	0,114	0,095	0
TD	0,114	0,050	0
BS	0,113	0,051	0

Le tableau IV.12 présente les concentrations différentes métaux après 24 h de contact avec l'argile dans la région Port point 3. Le plomb est mieux adsorbé que le cadmium et le zinc. Le plomb est adsorbé totalement par les trois types d'argiles. Le zinc est moyennement adsorbé. La terre décolorante et la bentonite sodique retiennent mieux le zinc que la bentonite brut. Le cadmium est très faiblement adsorbé et il dépend pas de type d'argile.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.7. Comparaison de la teneur des différents métaux entre différents types d'eau

IV.7.1 Comparaison de la concentration du cadmium pour différents eaux collectées

La figure IV.1 présente une comparaison des teneurs en cadmium dans l'eau existant pour différentes régions de Tlemcen.

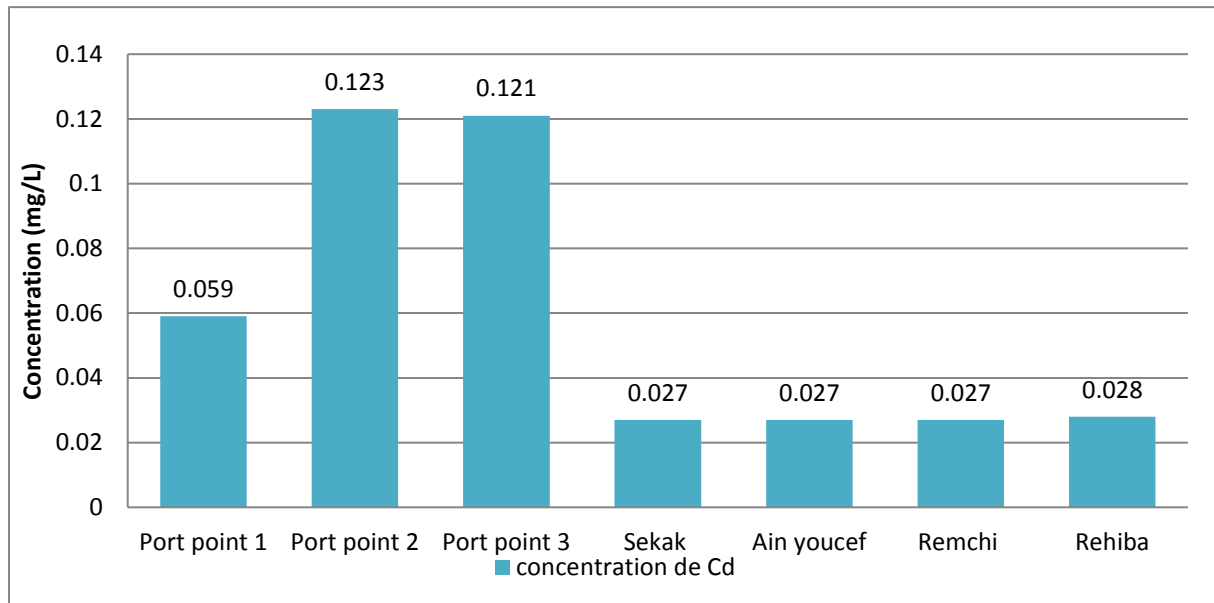


Figure IV.1 : Teneur en Cd dans l'eau pour différentes régions de Tlemcen

La teneur la plus élevée se trouve dans le port point 2 et 3 et elle est de l'ordre 0,123 et 0,121 mg/L. Alors que dans les régions de: Sekak, Remchi, Ain Youcef et Rehiba, la teneur en cadmium est minime et est de l'ordre de 0,027 mg/L par contre au niveau de port point 1, elle est moyenne de l'ordre 0,059 mg/L.

La valeur de toutes les régions ne dépasse pas la D.M.A (dose maximale admissible) pour le cadmium (> 0,2 mg/L en Algérie).

Les concentrations en cadmium dans les régions étudiées sont les suivantes.

Port point 2 \approx Port point 3 > Port point 1 > Sekak \approx Remchi \approx Ain Youcef \approx Rehiba

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.7.2. Comparaison de la concentration du plomb pour différentes eaux collectées

La figure IV.2 présente une comparaison des teneurs en plomb dans l'eau existant dans les différentes régions de Tlemcen.

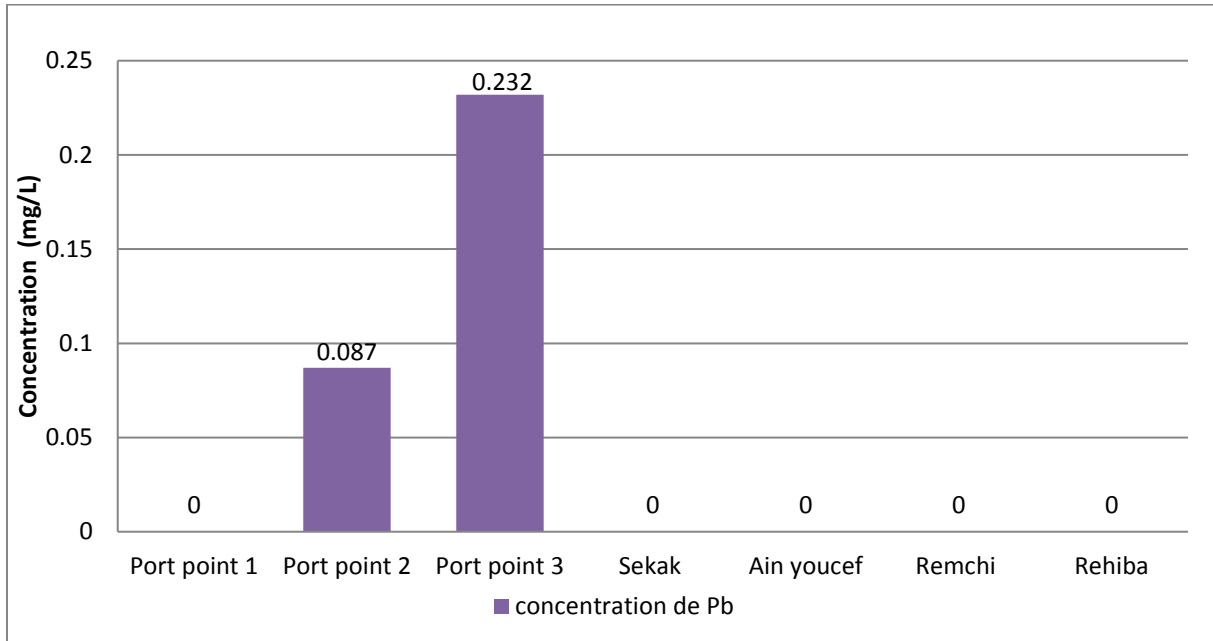


Figure IV.2: Teneur en pb dans l'eau pour différentes régions de Tlemcen

Les résultats en Pb recherchés dans les différents régions montre que le plomb est inexistant dans la majorité des régions de Tlemcen sauf Port point 3 qui est la plus élevée et de l'ordre 0,232 mg/L et le port point 2 présente valeur moyenne 0,087 mg/L.

La valeur de port point 3 est dépassé largement de D.M.A (dose maximale admissible) pour le plomb: $> 0,2$ mg/L

La concentration en plomb: Port point 3 \gggg Port point 2

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.7.3. Comparaison de la concentration en zinc pour différentes eaux collectées

La figure IV.3 présente une comparaison des teneurs en zinc dans l'eau existant dans les différentes régions de Tlemcen.

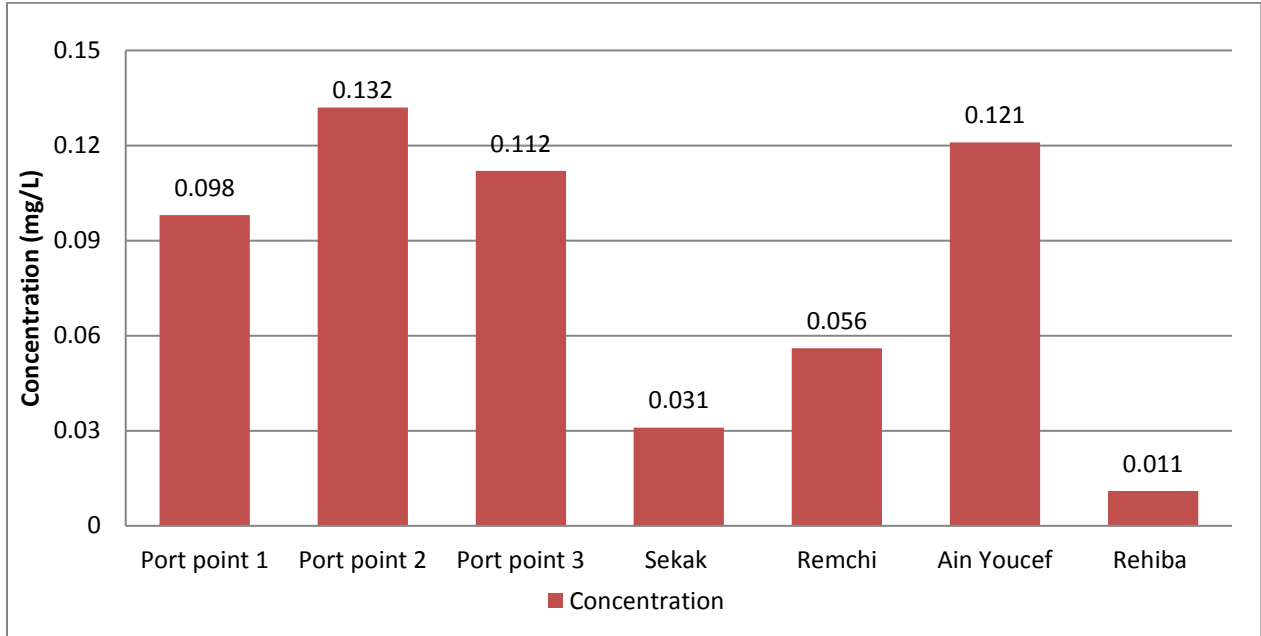


Figure IV.3 : Teneur en Zn dans l'eau pour différentes régions de Tlemcen

Le zinc est présent dans toutes les régions. Il est minime dans la région de Rehiba. Il est présent en grande quantité dans le port de Ghazaouet (valeur aux alentours de 0,1 mg/L) de même pour Ain Youcef. La valeur du zinc dans la région de Remchi est de l'ordre de 0,056 mg/L.

Toutes les valeurs précédentes ne dépassent pas la dose maximale admissible (D.M.A) pour le zinc: > 3 mg/L.

La concentration de zinc :

Port point 2 = 0,132 mg/L > Ain Youcef > Port point 3 > Port point 1 >> Remchi > Sekak > Rehiba = 0,011 mg/L

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.8. Effet du temps de traitement

L'influence du temps de traitement a été étudiée pour le cadmium et le plomb

IV.8.1. Cadmium

a) Après 24 h du contact avec l'argile

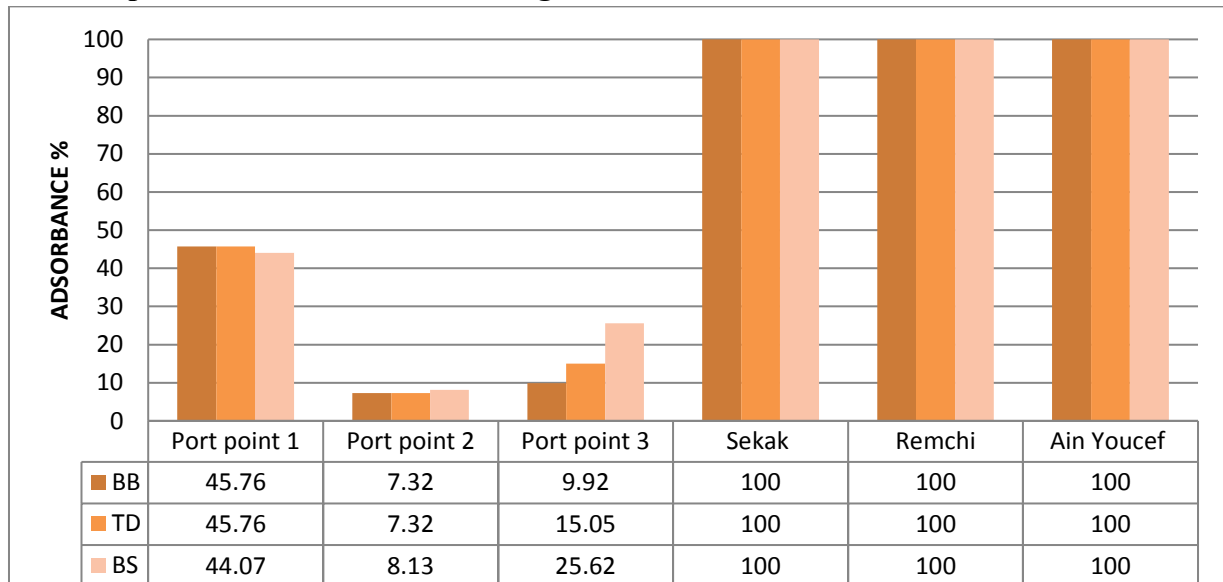


Figure IV.4: Pourcentage de capacité d'adsorption du Cd après 24 h du contact

La figure IV.4 présente le pourcentage d'adsorption du Cd dans différents eaux étudiés par trois types d'argiles pendant 24 h. Pour la région Sekak, Remchi et Ain youcef, le cadmium est adsorbé totalement quel que soit le type d'argile. Pour le port point 1, le cadmium est adsorbé moyennement pour les trois argiles ($\approx 45\%$). Pour le port point 2, le cadmium est très faiblement adsorbé ($\approx 7\%$). Par contre pour le port point 3, la bentonite sodique (BS) adsorbe mieux que la terre de colorant (TD) et que la bentonite brute (BB).

b) Après 2 h du contact avec l'argile

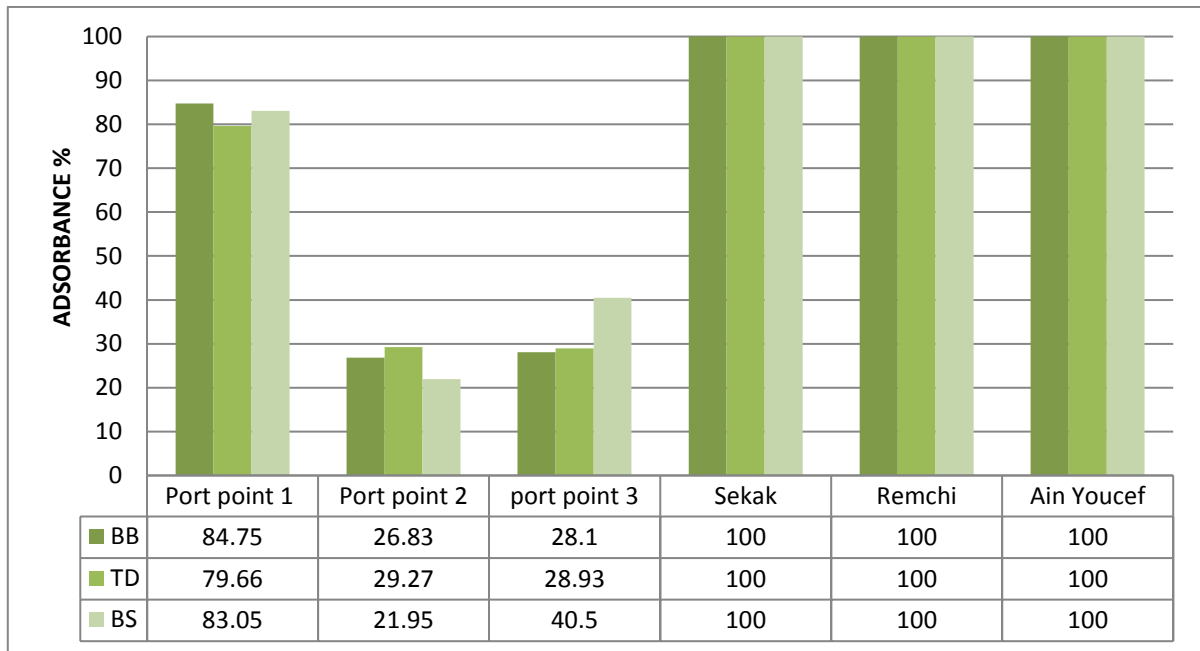


Figure IV.5 : Pourcentage de la capacité d'adsorption du Cd après 2 h de contact

Les trois argiles étudiées adsorbent complètement le cadmium après 2 h. Le Cd est faiblement adsorbé pour le port point 2 ($29,27 > [Cd] > 21,95$). Pour le port point 3, la bentonite sodique adsorbe mieux le cadmium que la terre décolorante que la bentonite brut.

Les figure IV.4 et figure IV.5 montrent que le pourcentage de capacité d'adsorption est meilleure pendant 2 h que pendant 24 h pour tous les types d'argiles et pour toutes les eaux sauf pour les régions de Sekak, Remchi et Ain Youcef où le temps d'adsorption est de 100 % quel que soit l'argile et le temps.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.8.2. Plomb

a) Après 24 h du contact avec l'argile

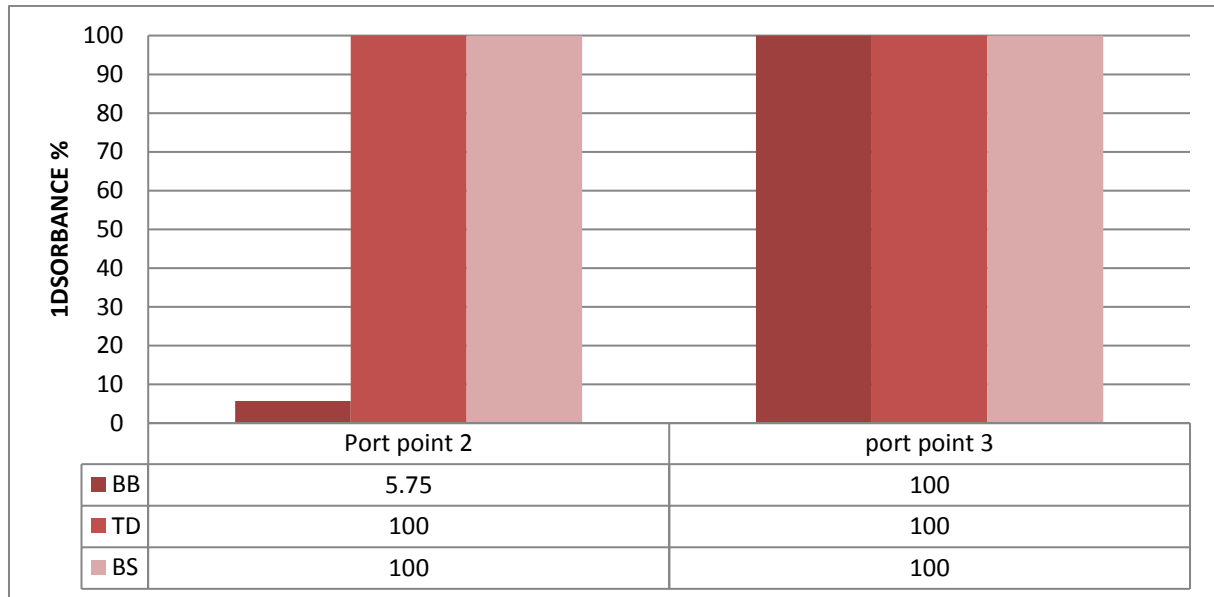


Figure IV.6: Pourcentage de capacité d'adsorption de Pb après 24 h du contact

La figure IV.6 présente le pourcentage de capacité d'adsorption du plomb pendant 24 h. Pour le port point 3, les trois argiles adsorbent totalement le plomb. Pour le port point 2 la bentonite brute adsorbe faiblement le plomb. Par contre le terre de colorante et la bentonite sodique adsorbe totalement le plomb. Ainsi, il existe une possibilité d'erreurs dans l'analyse pour la bentonite brute.

b) Après 2 h du contact avec l'argile

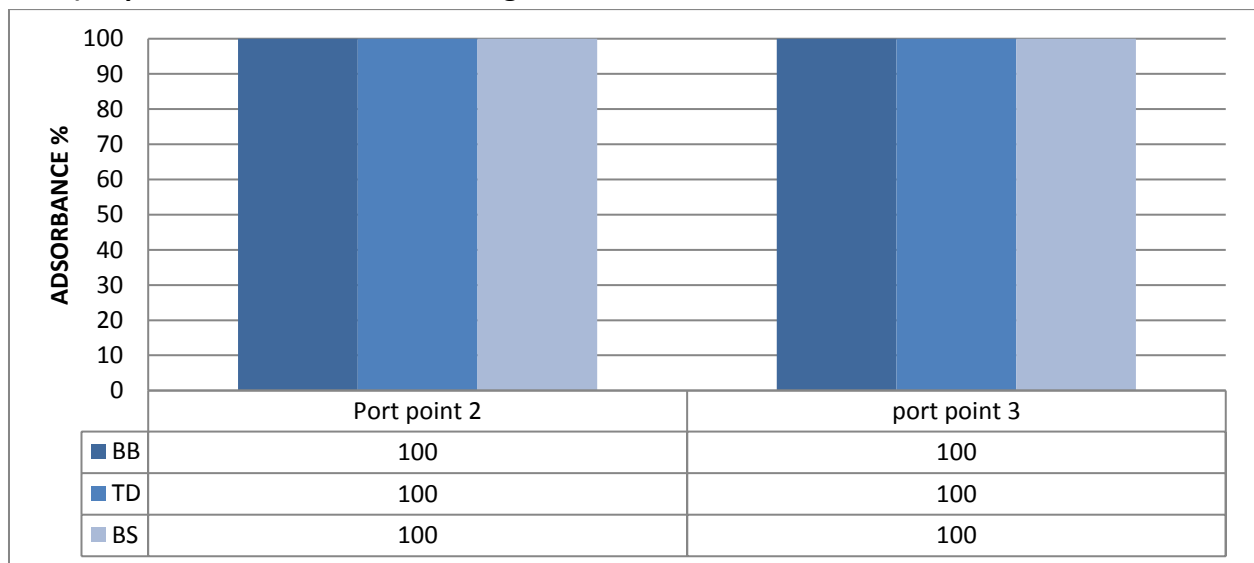


Figure IV.7 : Pourcentage de capacité d'adsorption de Pb après 2 h contact

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure IV.7 regroupe le pourcentage de capacité d'adsorption de Pb après 2 h du traitement. Les trois argiles sont des excellents adsorbants du plomb pour le port point 2 et port point 3.

En conclusion, notre étude nous a informés sur **la grande efficacité** des argiles dans l'adsorption des métaux lourds. Ces argiles sont **des matériaux prometteurs** dans le domaine de l'environnement qui nécessitent une étude plus élargie afin de les valoriser.

CONCLUSION GENERALE

Cette recherche s'est proposée afin de contribuer à la connaissance de l'état actuel de la contamination métallique dans différents eaux au niveau de la région Tlemcen: Port de Ghazaouet, Remchi, Sekak et Ain Youcef. Le travail a pour objectif principal la valorisation des argiles dans leur capacité d'adsorption dans les métaux lourds tels que le plomb, zinc et le cadmium qui constituent des polluants minéraux. Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux chargées par les métaux lourds. Les argiles choisies sont la bentonite brute, la bentonite sodique et la terre décolorante de Maghnia.

Les résultats exposés dans ce travail ont montré que:

- Les eaux potables de la région de Remchi, barrage Sekkak, Ain Youcef ne sont pas polluées par le plomb. Elles contiennent des concentrations en métal variante, par ordre décroissant on remarque que $[Zn] > [Cd]$.
- L'argile joue un rôle important dans l'élimination du cadmium et du zinc. La rétention est totale dans le cas du cadmium.
- Le plomb est inexistant dans les types des eaux étudiées sauf dans le port (port point 2 et 3),
- La teneur en plomb dans le port point 3 a dépassé la limite maximale de plomb dans l'eau ($0,2 >$ en mg/L)
- Région de port point 1 et 2 : $[Zn] \gg [Cd] > [Pb]$
- Région de port point 3 : $[Pb] > [Cd] > [Zn]$
- En se référant à des normes algériennes, les concentrations des échantillons métalliques sont en dessous de la dose maximale admissible (D.M.A) sauf du plomb dans port point 3 mais il a été retenu complètement par adsorption des trois types d'argiles.
- Les teneurs en Zn pour le port de Ghazaouet ont augmenté $[Ct] > [C_0]$ pour tous les types des argiles, ceci peut être expliqué par le relargage des métaux constituant l'argile.
- Les concentrations en cadmium dans les régions étudiées sont les suivantes:

Port point 2 \approx Port point 3 $>$ Port point 1 $>$ Sekak \approx Remchi \approx Ain Youcef \approx Rehiba

- La valeur de port point 3 est dépassé largement de D.M.A (dose maximale admissible) pour le plomb: $> 0,2$ mg/L

CONCLUSION GENERALE

- Les teneurs en zinc: Port point 2 = 0,132 mg/L > Ain Youcef > Port point 3 > Port point 1 >> Remchi > Sekak > Rehiba = 0,011 mg/L
- L'étude de l'influence du temps d'adsorption du par les trois argiles montre que le taux d'adsorption est meilleur pour un temps de 2h par rapport à 24 h quel que soit l'argile étudiée
- Une grande efficacité des argiles dans l'adsorption des métaux lourds.

ملخص

هذه الدراسة تهدف الى كيفية ازال المعادن الثقيلة من الماء في منطقة تلمسان, نأخذ ثلاثة انواع من المعادن (الكاديوم, الزنك و الرصاص) ونقوم بقياس تركيزها في مياه مختلفة للمنطقة. نأخذ عينات في مناطق مختلفة من تلمسان : ميناء الغزوات (نأخذ من 3 نقاط), سد سكاك, ومياه صالحة للشرب : الرمشي و عين يوسف. بعد هذه العملية نقوم بقياس العينات بواسطة جهاز الامتصاص الذري الطيفي. من اجل ازالة المعادن نقوم باستعمال ثلاثة انواع من الطين (بنتونيت عادي, بنتونيت صودي و terre décolorante) بحيث نقوم باصالتها مع الماء لفترات زمنية معينة ثم نقوم بقياس العينات بواسطة جهاز الامتصاص الذري الطيفي لمقارنتها مع نتيجة قياس السابقة. من النتائج التي تحصلنا عليها توصلنا الى ان مياه ميناء الغزوات ملوثة بالمعادن الثقيلة. النتائج المتحصل عليها كانت يلي :

- الكاديوم و الزنك موجودة في جميع المياه المذكورة بتركيز مختلفة الا انه لم يتجاوز القيمة المسموحة بها كحد الاقصى في الماء. الرصاص لا يوجد في مياه الشرب, ولكنه متواجد في كل من نقطة 2 و 3 لميناء الغزوات, حيث ان تركيز الرصاص في النقطة 3 قد تجاوز الحد الاقصى. انخفاض وانعدام في تركيز المعادن بعد ايصال الماء مع الطين. ما عدا الزنك فقد زاد تركيزه و ذلك بسبب اطلاق المعدن الموجود في الطين.
- و منه فإن الطين له معدلات امتصاص جد عالية, فهو يلعب دورا هاما في ازالة المعادن الثقيلة.

الكلمات المفتاحية: ميناء الغزوات. التلوث. الامتصاص. بنتونيت. المعادن الثقيلة. جهاز الامتصاص الذري الطيفي

Résumé

Dans ce travail on est intéressé à l'évaluation de contribuer à la connaissance de l'état actuel de la contamination métallique en cadmium, zinc et plomb dans différents eaux au niveau de la région Tlemcen. Des échantillons ont été prélevés dans différentes régions de Tlemcen: Remchi, Sekak, Ain Youcef et dans trois points différents du port de Ghazaouet. Les teneurs en métaux ont été déterminés par spectrophotométrie d'absorption atomique. Elles contiennent des concentrations en métal variées. L'argile joue un rôle important dans l'élimination des métaux. La rétention est totale dans le cas du cadmium. Le plomb est inexistant dans les types des eaux étudiées sauf dans le port (port point 2 et 3). La teneur en plomb dans le port point 3 a dépassé la limite maximale de cadmium dans l'eau. Les concentrations des échantillons métalliques sont en dessous de la dose maximale admissible sauf du plomb dans le port point 3 mais il a été retenu complètement par adsorption des trois types d'argiles. L'étude de l'influence du temps d'adsorption par les trois argiles montre que le taux d'adsorption est meilleur pour un temps de 2h par rapport à 24 h quel que soit l'argile étudiée.

Mots clés : Contamination, Tlemcen, métaux lourds, argile, spectrométrie d'adsorption atomique et adsorption.

Summary

This study aims to how to remove heavy metals from the water in the region of Tlemcen; we take three types of metals (cadmium, zinc and plomb) and measuring their concentration in the different water of the region. Take samples in different areas of Tlemcen: the port of Ghazaouet (take 3 points), Dam sekak, and good company: Remchi and Ain Youcef, after this process we measure the samples by atomic absorption spectroscopy. In order to remove the metal we use three types of clay (bentonite normal, bentonite confiscated and Terre décolorante) so we finger it with water for a certain time then we measure the samples by an atomic absorption spectroscopy to compare it with the result of the leadership of the former. The results obtained were the following:

- Cadmium and zinc are present in all the water in different concentrations but it did not exceed the value permitted by a maximum in the water. Plomb don't exist in drinking water, but available in all of point 2 and 3 of the port of Ghazaouet, where the lead concentration in point 3 exceeded the maximum. Low and lack in concentration of metals after receipt of the water with mud, except for zinc has increased its focus due to gunfire on the border in the mud.

And the clay has absorption rates are very high; it plays an important role in the removal of heavy metals.

Keywords: port of Ghazaouet. Pollution. Adsorption. Bentonite. Heavy metals. Atomic absorption spectroscopy