



Université de Ghardaïa

N° d'ordre :
N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies
Département des Sciences et Technologie

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie Des Procédés

Spécialité : Analyse et Contrôle Qualité

Par :

M^r : Fares FENNICHE

M^r : Makhlouf CHOUIREB

Thème

*Application d'un matériau microporeux (Magaddite)
dans le traitement d'un rejet d'hôpital*

Soutenu publiquement le : 21/05/2017

Devant le jury :

M^{me} : Kheira BOUAMER	maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Présidente
M^r : Mohamed Salah AGOUN	maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Examinateur
M^r : Moussa REZZAG	directeur CACQE	CACQE	Examinateur
M^{me} : Kerroumia MOULAI	maître Assistant A	Univ. Ghardaïa	Encadreur

Année universitaire 2016/2017

DEDICACES

Au nom de Dieu le clément et le miséricordieux

Je dédie ce mémoires a :

- *Mes très chers parents.*
- *Mes très chers frères et sœurs.*
- *Tous mes amis (es) que j'aime.*

F .FENNICHE

Je dédie ce mémoires a :

- *Mes très chers parents.*
- *Mes très chers frères et ma sœur.*
- *Ma petit famille surtout mon petit fils **Zakaria.***
- *Tous mes amis (es).*

M .CHOUIREB

Remerciements

Notre remerciement s'adresse en premier **Allah** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné durant ces longues années.

Notre exprimons notre profonde gratitude a madame **K.MOULAI** maître assistante A à faculté science et technologie d'université Ghardaïa pour l'aide précieuse, les conseils éclairés et les encouragements continu qu'elle nous a prodigués durant tout ce projet.

A vous aussi, nous adressons nos remerciements, a tout le **personnel** de laboratoire ADE (Unité de Ghardaïa) et leur dynamisme ainsi que l'ambiance chaleureuse, surtout le chef de laboratoire **M^{me} KHERROUBI AMEL**.

Nous exprimons vifs remerciements également au responsable du laboratoire central, monsieur **HERRAOUI SID AHMED**, ADE à Alger et le chef département qualité **DJAAFRI ABDELWAHAB** et monsieur **MEZIENNE SEDIK** chef département process ADE de la direction général pour toute l'aide et l'intérêt qu'ils n'ont cessé de témoigné a nos égard.

Nous tenons également à remercier les membres du jury :

-Madame : **K.Bouamer**, maître assistante A à l'université de Ghardaïa

-Monsieur : **M. Agoun**, maître assistante A à l'université de Ghardaïa

-Monsieur : **M.rezzag**, directeur de laboratoire Centre Algérien du Contrôle de la Qualité et de l'Emballage CACQE-Ghardaïa.

-Madame : **K.Moulai**, maître assistante A à l'université de Ghardaïa

Qui auront a examiner et évaluer notre modeste contribution.

Sans oublier madame **BOUSDIRA DINA** pour la correction de notre mémoire.

Enfin, nous remercierons tous les étudiants master 2 génie des procédés spécialité contrôle de qualité et analyse.

ملخص

تعتبر المياه الملوثة خطرا على الطبيعة وعلى صحة الكائنات الحية وخاصة المياه التي يتم رميها بدون معالجة.

الهدف من هذا العمل هو صناعة مادة غير سامة على مستوى المخبر واستخدامها لمعالجة مياه الصرف الصحي الخاصة بمستشفى سيدي إعباز في ولاية غرداية. لهذا بعد صنع هذه المادة والتي اسمها magadiite قمنا بتجريب خصائصها التقنية وقمنا أيضا بدراسة قدرتها على إمتزاز المواد الملوثة الموجودة في مياه الصرف الصحي الخاصة بمستشفى سيدي اعجاز.

وقد ركزت الدراسة على بعض التحاليل الفيزيوكيميائية وخاصة المعادن الثقيلة كالسيوم والرصاص . وأظهرت النتائج أن هذه المادة فعالة نوعا ما في تنقية المياه المستعملة من المواد الملوثة.

الكلمات المفتاحية: المياه المستعملة , إمتزاز, المعادن الثقيلة, التحاليل الفيزيوكيميائية

Résumé :

Les eaux polluées sont considérées comme danger sur la nature et sur la santé des êtres vivants, en particulier les eaux évacuées sans traitement.

Notre but de travail est la synthèse d'un matériau non nocif au niveau de laboratoire et de l'utiliser pour le traitement des eaux usées de l'hôpital de Sidi abbaz wilaya de Ghardaïa

A cet effet et après la synthèse de celle-ci qui est appelé magadiite, que nous avons testée ses caractérisations techniques ainsi nous avons aussi étudiée sa capacité d'adsorption sur les polluants qui existent dans les eaux usées de cet hôpital.

Ainsi que nous avons focalisé notre étude sur quelques analyses physico chimique et surtout les métaux lourds tel que le cadmium et le plomb.les résultats obtenus montre l'efficacité sur la purification des eaux usées et les eaux polluées.

Mots clés : Les eaux usées, adsorption, les métaux lourds, magadiite, analyses physico chimique.

Abstract:

Polluted waters, mainly those which are disposed of without being treated, pose a danger on the environment and on living beings.

The aim of this work is to show how a non toxic substance can be made by a laboratory and used to treat the waste water released by Sidi Abbaz hospital, Ghardaia. For this reason, we produced this substance called "Magadiite"; then we tried its technical characteristics. We also discussed how the substance mentioned above is able to adsorb the polluting elements which are found in the waste waters of Sidi Abbaz hospital. The study focused on some physio- chemical analyses of heavy metals such as Cadmium and Lead .The findings showed that this substance is effective, to some extent, in cleansing sewage of polluting substances.

Keywords: Waste water (sewage) , Adsorption, Heavy metals, Magadiite, Phsysio-chemical analyses



SOMMAIRE



Liste des Tableaux

N° Tableau	Titre	Page
Tableau N°1	Formule chimique des phyllosilicates	10
Tableau N°2	Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau	10
Tableau N°3	Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	11
Tableau N°4	Compositions chimiques et distances interréticulaires des polysilicates	14
Tableau N°5	Modèles de structure proposés pour la magadiite	17
Tableau N°6	Flux des métaux lourds dans l'environnement	23
Tableau N°7	Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel	23
Tableau N°8	Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité	23
Tableau N°9	Effets de certains métaux lourds sur la santé	27
Tableau N°10	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption	40
Tableau N°11	Conditions expérimentales pour le dosage des ions métalliques par SAA	69
Tableau N°12	Facteur de conversion de la DBO ₅ en fonction du volume de prise	97
Tableau N°13	Normes de rejets internationales	98

Liste des Figures

N° Figure	Titre	Page
Figure N°1	Structure générale des phyllosilicates	6
Figure N°2	A : Tétraèdre (SiO_4^{4-}) ; B : couche tétraédrique des phyllosilicates C : vue selon la direction b ou c	6
Figure N°3	Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique	7
Figure N°4	A : Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates, C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique	8
Figure N°5	Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	8
Figure N°6	Feuillet de type T.O. ou 1: 1	9
Figure N°7	Feuillet de type T.O.T. ou 2:1	9
Figure N°8	Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage	15
Figure N°9	La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds	24
Figure N°10	Origine des éléments traces métalliques dans le sol	25
Figure N°11	Configuration spatiale des différentes interfaces	36
Figure N°12	Modèle d'une monocouche	37
Figure N°13	Modèle des multicouches	39
Figure N°14	Localisation des points de prélèvement	44
Figure N°15	Le point ciblé pour l'échantillonnage	45
Figure N°16	Procédure de formation du matériau brut	48
Figure N°17	Etapes de synthèse hydrothermale	49
Figure N°18	Etapes d'intercalation et pontage	50
Figure N°19	Procédure d'intercalation et pontage	51
Figure N°20	Profil de calcination	52
Figure N°21	Procédure d'utilisation matière organique	52
Figure N°22	Diffractogramme de rayons X de la magadiite-Na synthétisée	72

Figure N°23	Spectre infrarouge de la magadiite-Na synthétisée	73
Figure N°24	Microscope électronique à balayage de la magadiite-Na synthétisée	73
Figure N°25	Évaluation de pH des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	74
Figure N°26	Évaluation de CE des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	75
Figure N°27	Évaluation de Salinité totale des rejets à l'hôpital avant et après l'utilisation de magadiite	76
Figure N°28	Évaluation de NH_4^+ des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	76
Figure N°29	Évaluation de NO_3^- des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	77
Figure N°30	Évaluation de NO_2^- des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	78
Figure N°31	Évaluation de Fe des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	78
Figure N°32	Évaluation de Pb des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	79
Figure N°33	Évaluation de Cd des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	80
Figure N°34	Évaluation de DCO des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	81
Figure N°35	Évaluation de DBO_5 des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite	81
Figure N°36	Cycle globale des métaux lourds	97

Liste des photos

Photos N°	Titre	Page
Photo N° 1	Préparation d'hydrogel	99
Photo N° 2	Formation d'hydrogel	99
Photo N° 3	Réacteur de synthèse	99
Photo N° 4	Support de rinçage	99
Photo N° 5	Pompe à vide	99
Photo N° 6	Opération de rinçage	99
Photo N° 7	Etuve à 200°C	100
Photo N° 8	Spectrophotomètre	100
Photo N° 9	pH-mètre	100
Photo N° 10	Conductivité-Mètre	100
Photo N° 11	Appareil de demande chimique oxygène DCO	100
Photo N° 12	Appareil de demande biologique oxygène DBO5	101
Photo N° 13	Spectroscopie absorption atomique (Perkin-Elmer AA800)	101
Photo N° 14	Porte d'échantillons au Spectroscopie absorption atomique (Perkin-Elmer AA800)	102

Liste des Abréviations

Abréviation	Désignations
ADE	Algérienne des eaux
Å	Ångström
ATD	Analyse Thermique Différentielle
BET	Brunauer, Emmett et Teller
B.J.H	Barrett, Joyner et Halenda
°C	Degré Celsius
CE	Conductivité électrique
DBO	Demande biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRX	Diffraction Rayon X
FTIR	Infra Rouge à Transformée de Fourier
HLS	Helix Layered Silicate
Ks	Constantes de solubilité
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
mg	Milligramme
nm	Nanomètre
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
pH	Potentiel Hydrogène
ppm	Partie par million
PTFE	Poly Tétra Fluoro Ethylène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TDS	Solides Totaux Dissous
TG	Thermo Gravimétrie
TMOS	Tétra Méthyle Ortho Silicate
T.O	Tétraèdre - Octaèdre
T.O.T	Tétraèdre - Octaèdre - Tétraèdre
TPN	Température et Pression Normales

μg	Microgramme
UV	Ultra Violet
μS	micro siemens

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des photos	
Liste des abréviations	
Introduction générale	2

Chapitre 1 : Les Phyllosilicates

1.1. Les phyllosilicates	5
1.2. Structure des phyllosilicates	5
1.2.1. La couche tétraédrique	6
1.2.2. La couche octaédrique	7
1.3. Types structuraux des phyllosilicates	8
1.3.1. Phyllosilicate de type T.O. ou 1:1	8
1.3.2. Phyllosilicate de type T.O.T. ou 2:1	9
1.4. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires	10
1.5. Classification des phyllosilicates lamellaires	10
1.5.1. Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau...	10
1.5.2. Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet	11
1.6. La thermodynamique des phyllosilicates	11
1.7. Les propriétés des phyllosilicates	12
1.7.1. Adsorption	12
1.7.2. Echange des cations	13
1.7.3. Acidité	13
1.8. Magadiite.....	13
1.8.1. Historique de la magadiite.....	13
1.9. Caractérisations de la magadiite	14
1.9.1. Diffraction de rayons X	14

1.9.2. Microscopie électronique à balayage	15
1.9.3. Spectroscopie infrarouge	15
1.10. Modèles structuraux de la magadiite	16
1.11. Application des phyllosilicates lamellaires	18
1.11.1. Application environnementale	18
1.11.2. Catalyse	18

Chapitre 2 : la pollution des eaux usées et les procédés de traitement

2.1. Introduction	20
2.2. La pollution.....	20
2.3. La toxicité des polluants et les risques sanitaires liés	20
2.3.1. La toxicologie environnementale.....	21
2.3.2. La toxicité des métaux lourds	21
2.4. Les métaux lourds.....	21
2.5. Généralités sur les métaux lourds.....	21
2.6. Origine des métaux lourds	22
2.6.1. Origine naturelle	22
2.6.2. Origine anthropique	22
2.7. Pollution par les métaux lourds	24
2.7.1. Les effets sur l'environnement	24
2.7.1.1. Contamination des sols	25
2.7.1.2. Contamination de l'air	25
2.7.1.3. Contamination de l'eau	26
2.7.2. Les effets sur la santé	26
2.7.2.1. Adsorption par voie respiratoire	28
2.7.2.2. Adsorption par voie orale	28
2.7.3. Le Cadmium	29
2.7.4. Le Plomb	29
2.7.5. Le Cuivre	30

2.7.6. Le Fer	31
2.7.7. Le Manganèse	32
2.7.8. Le Zinc	32
2.8. Procèdes d'élimination des métaux lourds	33
2.8.1. Adsorption	33
2.8.2. Séparation par membrane	34
2.8.3. Séparation par échangeurs d'ions	34
2.8.4. Electrocoagulation- floculation	34
2.8.5. Fixation biologique	35
2.8.6. Précipitation chimique	35
2.9. Mécanisme d'adsorption	36
2.10. Isothermes d'adsorption	36
2.10.1. Isotherme de Langmuir	37
2.10.2. Isotherme de Freundlich	38
2.10.3. Isotherme de BET	38
2.10.4. Isotherme de Temkin	39
2.11. Les grands types d'adsorbants (physique).....	40
❖ Les charbons actifs.....	41
❖ Les zéolithes.....	41
❖ Les alumines activées.....	41
❖ Les gels de silice.....	41
❖ Les argiles activées.....	42
2.12. Conclusion	42

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1. Introduction	44
3.2. Choix le point de prélèvement.....	44
3.3. Échantillonnage	45
3.3.1. Le choix et le mode de lavage du flacon	46
3.3.2. Procédure du prélèvement	46
3.3.3. Stockage des échantillons.....	46

3.4. Synthèse de matériau microporeux	47
3.4.1. Les réactifs utilisés.....	47
3.4.2. Les protocoles de synthèses	47
3.4.2.1. Protocole de synthèse de magadiite	47
3.4.2.2. Protocole d'intercalation et pontage	50
3.4.2.2. Protocole de calcination et matière organique.....	52
3.5. Techniques de caractérisation.....	53
3.5.1. Diffraction des rayons X	53
3.5.2. Microscopie électronique a balayage (MEB)	53
3.5.3. Spectroscopie UV-Visible	53
3.5.4. Spectrophotométrie infrarouge (IR)	54
3.5.5. L'analyse thermique ATD-TG	54
3.5.5.1. La thermogravimétrie (TG).....	54
3.5.5.2. L'analyse thermique différentielle (ATD)	54
3.5.6. Adsorption d'azote (B.E.T)	55
3.6. Les analyses physico-chimiques de rejet d'hôpital	56
3.6.1. Les Paramètres physiques	56
3.6.1.1. L'Acidité (Le Potentiel Hydrogène)	56
3.6.1.2. La Conductivité électrique	57
3.6.2. Les Paramètres chimiques	58
3.6.2.1. Détermination de l'Ammonium (NH_4^+)	58
3.6.2.2. Détermination des Nitrites (NO_2^-)	59
3.6.2.3. Détermination de Nitrates (NO_3^-)	59
3.6.2.4. Détermination des Phosphates (PO_4^{3-})	60
3.6.2.5. Détermination du Fer (Fe^{2+})	61
3.6.2.6. Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)	62
3.6.2.7. Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO_5).....	64
3.7. Dosage des métaux lourds par la spectroscopie d'absorption atomique	66
3.7.1. Préparation de l'échantillon	66
3.7.2. Préparation de verrerie et de plastique	66
3.7.3. Mode de prétraitement d'échantillons	67

3.7.3.1. Méthode A ₁	67
3.7.3.2. Méthode A ₂	67
3.7.3.3. Méthode A ₃	68
3.7.4. Détermination les métaux lourds par spectroscopie atomique (Cd, Pb)	68
3.8. Conclusion	69

Chapitre 4 : Résultats et discussions

4.1. Introduction	71
4.2. Résultats et discussion des analyses effectuées	71
4.2.1. Techniques de caractérisation de magadiite	71
4.2.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	71
4.2.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	72
4.2.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	73
4.2.2. Les analyses physico-chimiques de rejet	74
4.2.2.1. Potentiel hydrogène (pH)	74
4.2.2.2. Conductivité électrique (CE)	75
4.2.2.3. Salinité totale	76
4.2.2.4. Ammonium	76
4.2.2.5. Nitrate	77
4.2.2.6. Nitrite	77
4.2.2.7. Fer ..	78
4.2.2.8. Plomb ..	79
4.2.2.9. Cadmium ..	79
4.2.2.10. Ortho-Phosphate	80
4.2.2.11. DCO ..	80
4.2.2.12. DBO ₅	81
4.3. Conclusion	82
Conclusion générale	84
Référence bibliographique	87
Annexes	96
Glossaire	103



Introduction Générale



Introduction

Le développement industriel mondial c'est une arme à double tranchant sur notre globe terrestre particulièrement au niveau d'écosystème (la faune et la flore), donc cette progression incommutable pour faciliter la vie quotidienne de l'homme d'une part et provoquer des problèmes de pollution énorme d'autre part (air-mer-sol) à titre exemple les rejets des effluents industrielle souvent privilégie le site à côté des sources d'eau au fil des années malgré la dotation des usines industrielle par des station d'épuration .

Les points d'eau reçoivent des polluants industriels comme des métaux lourds spécialement par ce que dans l'eau il-y-a pas mal des réactions chimiques liées à l'alcalinité, la température, oxygénation.

A cet effet, plusieurs chercheurs consacrent leur étude et recherchent pour développer des nouveaux matériaux non nocifs capables d'adsorber et moins contaminant afin de protéger l'environnement et diminuer le taux de pollution à la fois l'une de ces matériaux on distingue les phyllosilicates en feuillet comme l'octosilicate, la kanemite et la magaddite c'est notre cas, constituent une classe des matériaux possède des arrangements structuraux bien définie qui est capable d'extraire des métaux lourds et d'autre polluants.

Notre travail est basé sur la synthèse au niveau de laboratoire d'un matériaux microporeux magaddite-Na . Ce dernier utilisé dans le traitement d'une eau usée de l'hôpital sidi abbaz wilaya de Ghardaïa.

Notre mémoire est intitulé **Application d'un matériau microporeux (Magaddite) dans le traitement d'un rejet d'hôpital**. Ce mémoire est scindé en deux grandes parties, partie théorique (étude bibliographique) et partie expérimentale, chaque partie elle contient deux chapitres, organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre donne des généralités sur les phyllosilicates, leurs structures, leurs types, leurs propriétés, et en cas particulier le matériau microporeux la magaddite, leur historique et leur caractérisations techniques.

Le deuxième chapitre consacrer en général sur la pollution des eaux usées et les procédés de traitement, basant sur les origines, l'utilisation, la toxicité et les méthodes de

dépollution, ainsi que des généralités sur le phénomène d'adsorption et expose quelques modèles d'isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre consacrer matériels et méthodes de traitement : le point de prélèvement de rejet, les analyses effectuée, et décrira les différentes techniques de caractérisations de notre matériau utilisée, ainsi que les protocoles de synthèse, d'intercalation et de pontage, et le protocole de prétraitement pour dosage spectroscopique.

Enfin dernier chapitre contient l'essentiel des résultats obtenus et leur interprétation.

Partie
Théorique



Chapitre 01
Les Phyllosilicates



1.1. Les phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des minéraux contenus dans la plupart des sols et des formations géologiques de la croûte terrestre. Leur structure en feuillet est à l'origine de leur nom qui provient du mot grec « phyllos » qui veut dire feuilles. Parmi ceux-ci, l'argile, dont aucune définition satisfaisante n'existe à l'heure actuelle, celle-ci variant d'une communauté à l'autre, est utilisée par l'homme depuis des temps très reculés. En effet, son emploi pour la fabrication des poteries utilisées au quotidien, ainsi que dans la construction d'édifices, remonte très tôt dans l'Antiquité. De même, son utilisation dans l'art décoratif et religieux s'est développée très rapidement [1].

A l'heure actuelle, les phyllosilicates est encore l'un des matériaux les plus employés dans différents domaines comme : le bâtiment, la céramique, la pétrochimie, les industries pharmaceutique et cosmétique, l'agriculture, l'industrie papetière, les caoutchoucs et plastiques. Depuis plusieurs années, du fait du regain d'intérêt pour la protection de l'environnement, l'argile est de plus en plus utilisée dans les domaines de la dépollution et de l'industrie nucléaire [2].

L'intérêt porté aux silices lamellaires repose en particulier sur leur facilité de synthèse c'est-à-dire, ces minéraux peuvent être préparés en laboratoire [3] et leur stabilité structurale en présence de solvants acides [4,5].

Ce groupe, possède des propriétés physico-chimiques de gonflement qui leur confèrent notamment une importante capacité d'échange ionique [6].

1.2. Structure des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates en feuillets. Vus de leur face de plus grande taille, on peut les caractériser par la superposition de plans atomiques parallèles à leur face d_{00l} . Les phyllosilicates sont composés de l'association de deux types de couches constituées de polyèdres élémentaires comportant des oxygènes ou des hydroxyles à leur sommet et divers cations en leur centre. Les deux types de couches (tétraédrique et octaédrique) sont déterminés par la géométrie des polyèdres et la coordinance des cations [7].

La Figure N°1 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des phyllosilicates [8].

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- les plans sont constitués par les atomes ;

- les feuillets, tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans ;
- les couches correspondent à des combinaisons de feuillets ;
- le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches.

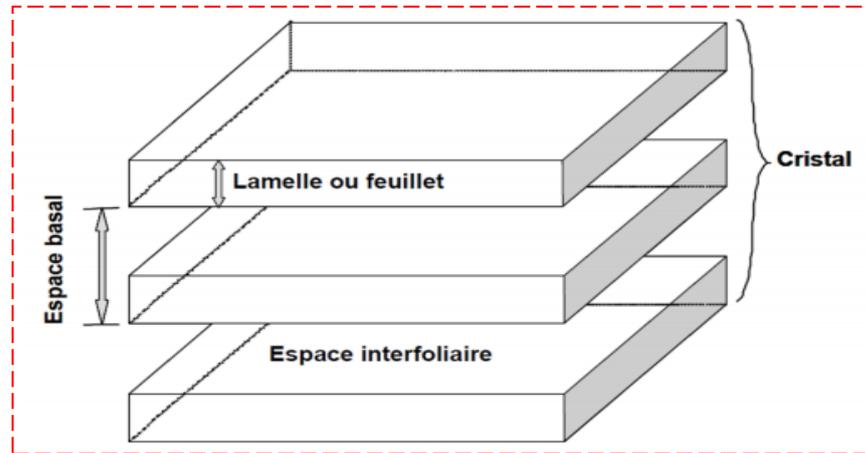
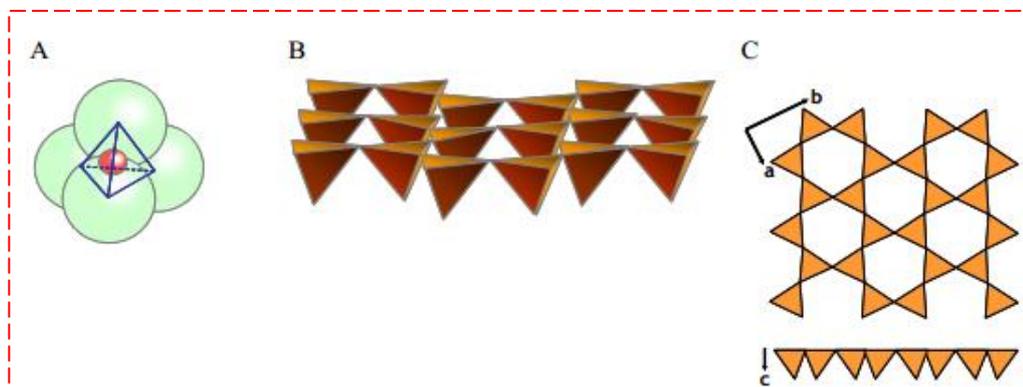


Figure N°1-Structure générale des phyllosilicates [8]

1.2.1. La couche tétraédrique

La couche tétraédrique des phyllosilicates est constituée de tétraèdres comportant quatre oxygènes à leurs sommets et un cation central (Figure N°2-A). Ce cation est principalement Si^{4+} (SiO_4)⁴⁻, fréquemment Al^{3+} (AlO_4)⁵⁻, et plus rarement Fe^{3+} (FeO_4)⁵⁻. Les tétraèdres sont liés entre eux par la mise en commun de trois sommets, les oxygènes basaux, le quatrième restant libre est appelé oxygène apical (Figure N°2-B). Les oxygènes basaux forment un réseau à deux dimensions présentant une symétrie hexagonale et des cavités hexagonales (Figure N°2-C). Les oxygènes apicaux des phyllosilicates pointent généralement du même côté du plan défini par les oxygènes basaux sauf pour de rares espèces (sépiolite, palygorskite). [7]



Les dimensions de la maille correspondant à 4 tétraèdres sont $a = 0,536$ nm et $b = 0,927$ nm. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de $0,212$ nm.

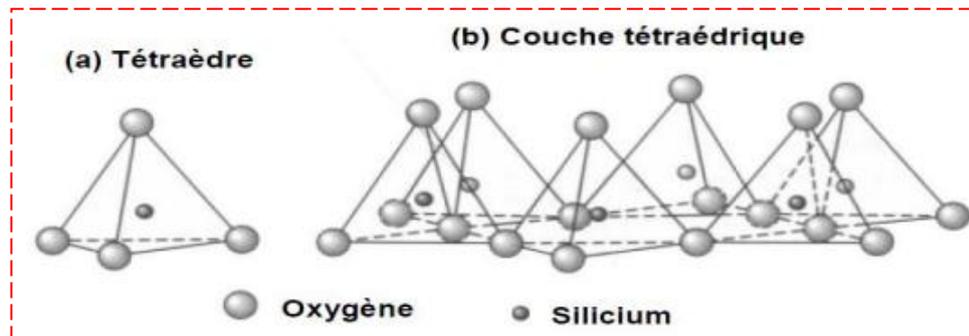


Figure N°3- Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [9]

1.2.2. La couche octaédrique

La couche octaédrique est formée par des octaèdres jointifs dont les sommets sont soit des oxygènes soit des hydroxyles. Ces anions sont liés à un cation central trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou bivalent (Fe^{2+} , Mg^{2+}) en coordinance 6 (Figure N°4-A). Les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes (2 sommets) (Figure N°4-B). Lorsque les sites sont occupés par des cations bivalents (ex. Mg^{2+}) chaque anion est lié à trois cations (3 octaèdres voisins) ; la couche est dite trioctaédrique (Figure N°4-C). Si les cations sont trivalents (ex. Al^{3+}), deux octaèdres sur trois sont occupés et le troisième site est vacant. Chaque anion est partagé entre deux octaèdres voisins ; la couche est dite dioctaédrique (Figure N°4-D).

La couche octaédrique possède une symétrie hexagonale. Les dimensions de la maille dépendent du cation. Les dimensions d'une couche dioctaédrique alumineuse sont $a = 1,50$ nm, $b = 0,864$ nm et l'épaisseur c est de $0,274$ nm. Celles d'une couche trioctaédrique magnésienne sont $a = 1,411$ nm, $b = 0,943$ nm et $c = 0,245$ nm. La mesure de la dimension b est réalisée sur des diffractogrammes de poudres désorientées (d_{060}) ; elle permet de différencier les phyllosilicates di ou trioctaédriques [7].

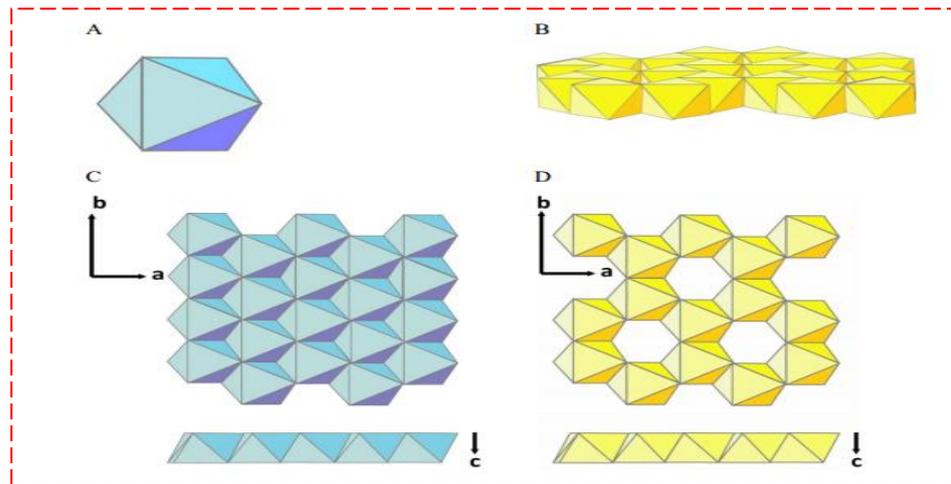


Figure N°4-A : Octaèdre, B : couche octaédrique des phyllosilicates, C : Couche dioctaédrique, D : couche trioctaédrique [7]

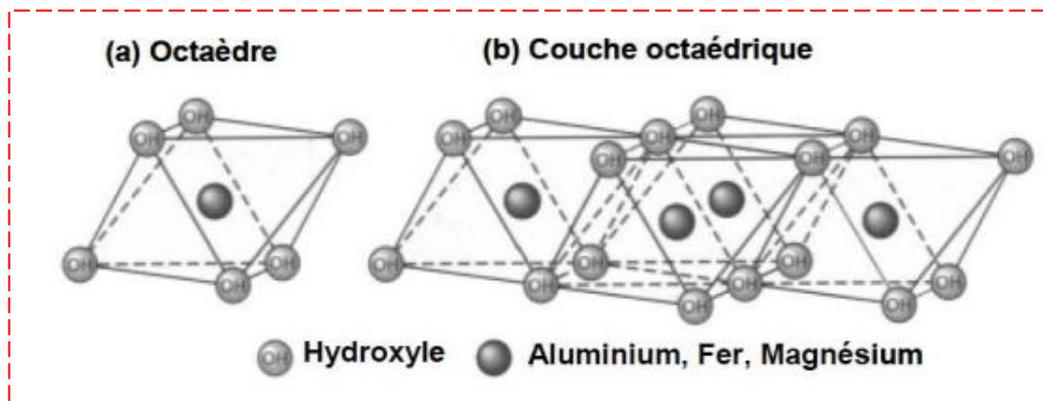


Figure N°5–Représentation d’un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d’octaèdres en couche octaédrique [9]

1.3. Types structuraux des phyllosilicates

Il existe plusieurs types de phyllosilicate, les plus utilisés ont soit une structure de type T.O. (tétraèdre - octaèdre), soit une structure de type T.O.T. (tétraèdre - octaèdre - tétraèdre).

L’empilement de deux plans compacts délimite une couche octaédrique. L’empilement d’un plan hexagonal et d’un plan compact délimite une couche tétraédrique.

1.3.1. Phyllosilicate de type T.O. ou 1:1

Le feuillet est constitué par l’empilement d’une couche octaédrique et d’une couche tétraédrique. Celles-ci mettent en commun un plan compact d’ions O^{2-} et OH^- . (Figure N°6).

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 7 Å [10].

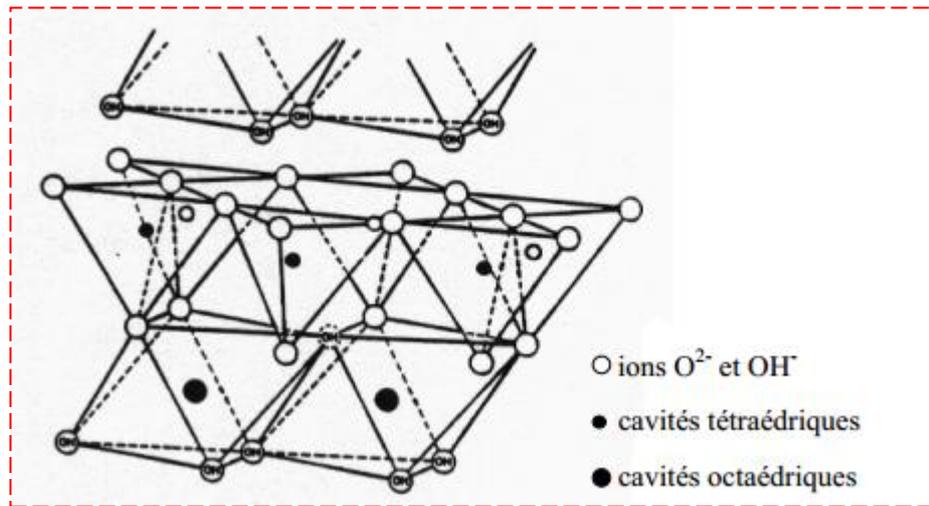


Figure N°6-Feuillet de type T.O. ou 1: 1 [10]

1.3.2. Phyllosilicate de type T.O.T. ou 2:1

Le feuillet est formé par l'intercalation d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques. Cet empilement est réalisé par la mise en commun de deux plans compacts d'ions O^{2-} et OH^- (Figure N°7).

L'épaisseur de ce type de feuillet est de l'ordre de 9,5 Å [10].

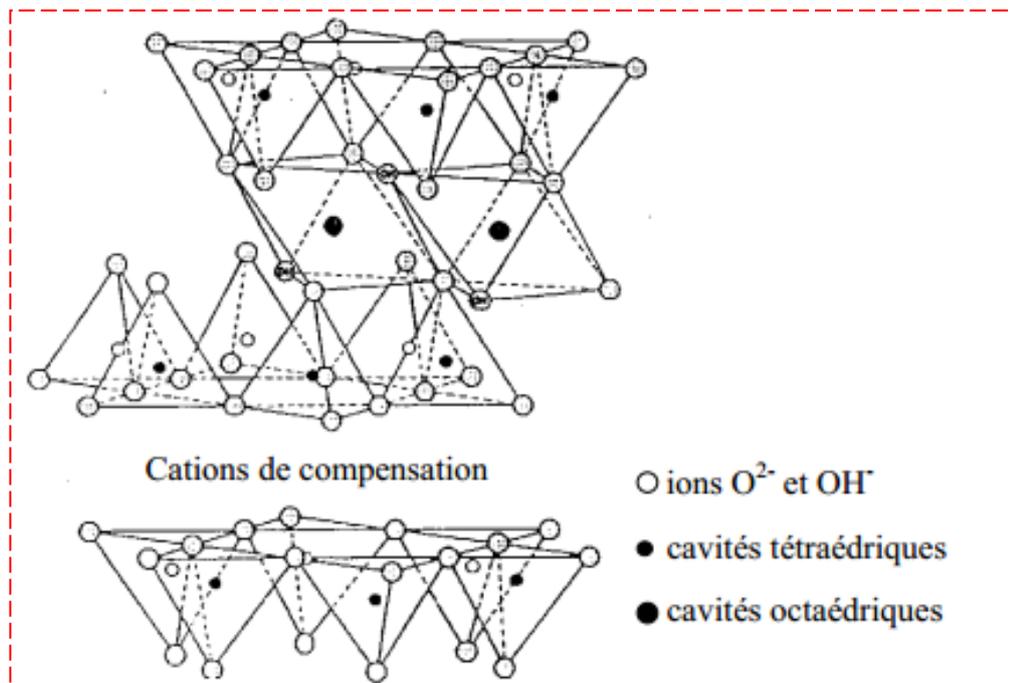


Figure N°7-Feuillet de type T.O.T. ou 2:1 [10]

1.4. Formule chimique des phyllosilicates lamellaires

La série des phyllosilicates lamellaires d'hydrates de sodium, appelés communément silicates en feuillets, ont pour formule générale : $\text{Na}_2\text{O} (4-22) \text{SiO}_2 (5-10) \text{H}_2\text{O}$ [11].

Le tableau N°1 donne les formules chimiques de ces matériaux.

Tableau N°1: Formule chimique des phyllosilicates [11]

Phyllosilicates lamellaires	Formule chimique
Kanémite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Makatite	$\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Octosilicate	$\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Magadiite	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Silhydrite	$3 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kenyaite	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

1.5. Classification des phyllosilicates lamellaires

1.5. 1. Classification des phyllosilicates lamellaires dans le système de Liebau

Liebau a donné la structure et la classification des silicates en feuillets par rapport aux autres matériaux siliciques et alumino-siliciques. Une telle classification est donnée dans le tableau N°2. Les silicates en feuillets appartiennent au groupe des phyllosilicates (bidimensionnel) et diffèrent entre eux par la structure du complexe anionique (l'unité qui se répète dans l'espace pour former le cristal) et par le nombre d'atomes d'oxygène pontant. [12,13]

Tableau N°2 : Classification des structures cristallines des phyllosilicates lamellaires selon Liebau [12]

Dimension de la structure	Structure de silicates	Rapport O/S _i	Complexe anionique
Bidimensionnelle	Kanemite	2.5	$[\text{Si}_4 \text{O}_{10}]^{-4}$
	Octosilicate	2.25	$[\text{Si}_8 \text{O}_{18}]^{-4}$
	magadiite	2.17	$[\text{Si}_{12} \text{O}_{26}]^{-4}$
	Kenyaite	2.1	$[\text{Si}_{20} \text{O}_{42}]^{-4}$

1.5.2. Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet

Les silicates lamellaires sont classés en deux catégories. Les silicates lamellaires simples et les silicates lamellaires à couches multiples. Ces derniers diffèrent des premiers par l'épaisseur du feuillet silicate [14].

La classification est donnée dans le tableau N°3.

Tableau N°3 : Classification des phyllosilicates lamellaires selon le type de feuillet [14]

Type de silicate en feuillet	Nom	Composition
simple	Kanemite	$\text{NaHSi}_2\text{O}_5, 3\text{H}_2\text{O}$
	Makatite	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}, 4\text{H}_2\text{O}$
	Salinait	$\text{NaLiSi}_2\text{O}_5, 2\text{H}_2\text{O}$
	KHSi_2O_5	KHSi_2O_5
	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Rb}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
	$\text{K}1.33\text{Na}0.67$	$\text{K}1.33\text{Na}0.67\text{Si}_2\text{O}_5$
	Si_2O_5	CsHSi_3O_7
multiple	Octosilicate	$\text{Na}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{68}, 36\text{H}_2\text{O}$
	Magadiite	$\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}, 11\text{H}_2\text{O}$
	Kenyaite	$\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}, 10\text{H}_2\text{O}$
	HLS	$2\text{Na}_2 [\text{Si}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_4], 5.53\text{H}_2\text{O}$
	AMH-3	$\text{Na}_8\text{Sr}_8\text{Si}_{32}\text{O}_{76}, 16\text{H}_2\text{O}$

1.6. La thermodynamique des phyllosilicates : diversité des conceptions actuelles

Il existe un grand nombre de modèles thermodynamiques disponibles pour les phyllosilicates. Ces modèles sont tous contraints par des expériences de solubilité. En effet il n'existe pas d'expériences d'encadrement de l'équilibre pour les phyllosilicates [15].

Les expériences de dissolution permettent d'atteindre les constantes de solubilité (Ks) des phyllosilicates donc leur énergie libre de formation [16].

Il existe des problèmes techniques liés à ces expériences : d'une part ces expériences se font dans des solutions salées ; d'autre part il peut y avoir des phases métastables non

déTECTABLES qui tamponnent la composition de la solution. Ainsi Essene et Peacor (1995) [17] soulignent que ces méthodes pour calculer l'enthalpie libre de formation fournissent, pour la plupart des minéraux argileux, un résultat avec une incertitude qui est souvent de l'ordre de grandeur de l'enthalpie libre de réaction. Ces auteurs révèlent même que la plupart des études expérimentales portant sur la stabilité des minéraux argileux ont été conduites de manière telle que l'équilibre thermodynamique ne peut avoir été atteint. Hormis ces problèmes techniques, une propriété particulière des argiles est leur très grande variabilité chimique. Pour avoir des données thermodynamiques pour chaque phyllosilicate, il faudrait faire autant de mesures de solubilité qu'il existe de compositions chimiques différentes dans la nature, ce qui n'est bien sûr pas réalisable. Il existe donc aussi des problèmes d'application au domaine naturel des données thermodynamiques ainsi obtenues.

C'est pour ces raisons qu'ils développent ici une représentation des phyllosilicates en termes de solution solide entre des pôles prédéfinis. Ainsi chaque composition chimique d'un phyllosilicate est écrite comme la combinaison linéaire de plusieurs pôles purs. Un modèle thermodynamique peut être mise en place en se servant des propriétés thermodynamiques connues des pôles purs et en écrivant que les propriétés de tout phyllosilicate s'expriment en faisant varier les activités de ces pôles purs. Ce choix de méthode pose toutefois différents problèmes comme la connaissance de l'état d'hydratation des argiles qui peut changer considérablement les conditions d'équilibre ; ou comme la définition précise de la solution solide utilisée : les pôles purs choisis, les substitutions impliquées ; ou encore comme le modèle de solution solide entre les deux pôles. Mais c'est surtout l'absence de consensus sur la nature même des argiles qui pose le plus de problèmes.[18]

1.7. Les propriétés des phyllosilicates

1.7.1. Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécule d'eau ou organique dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre c de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation [19].

Les cations divalents comme Mg^{+2} , Ca^{+2} , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations. Le paramètre c augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 Å. L'adsorption de molécules organiques peut apporter en caractère hydrophobe au phyllosilicates et entrainer une importante augmentation du paramètre c jusqu'à 19 Å. Les phyllosilicates possèdent de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille smectites [20].

1.7.2. Echange des cations

La substitution partielle de cation dans les couches tétraédriques et octaédriques conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications [20].

1.7.3. Acidité

L'acidité d'un phyllosilicates est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates. La première acidité, dite de Bronsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau entourant les cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par conséquent plus polarisées, c'est-à-dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés [21].

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordination trigonale, dont l'existence est due à des défauts des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur doublet électronique [22].

1.8. Magadiite

1.8.1. Historique de la magadiite

La magadiite est un silicate naturel rare. Elle a été découverte avec la kenyaite par Eugester [23] dans le lit du lac magadi au Kenya, en 1967. D'autres gisements ont été découverts plus tard dans l'Oregon et en Californie [24]. La magadiite appartient à la famille des polysilicates hydratés comme la makatite (autre minéral découvert dans le lac magadi

[25]), la Kanémite, l'octosilicate et la Kenyaite. La structure de ces matériaux, est généralement formée de feuillets silicates séparés par des cations sodium hydratés. Ces cations qui assurent la neutralité électrique de la charpente silicate anionique sont facilement échangeables en solution ; ce qui confère à ces matériaux des propriétés d'échange d'ions et d'interactions remarquables. On notera que chacun de ces matériaux est caractérisé par une composition chimique et une distance interréticulaires (d_{001}) spécifique (cette distance est comprise, suivant la nature du matériau, entre 0.9 et 2 nm) (Voir Tableau N°4). Parmi les membres de cette famille, seule la structure de la makatite est connue avec précision, elle a été résolue par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles en 1980 par Annehed et al [26, 27].

Depuis, l'utilisation des techniques d'analyse de plus en plus performantes telles que la résonance magnétique nucléaire du solide à haute résolution avec rotation à l'angle magique (RMN), des modèles de structures ont alors été proposés [28,29].

L'utilisation de la méthode de Rietveld a permis la résolution des structures de la kanémite et du matériau RUB-18 (octosilicate ou encore ilerite) [30] à partir des diffractogramme de rayons X sur poudre.

Tableau N°4: Compositions chimiques et distances interréticulaires des polysilicates.

Silicate	Formule pour 1 Na ₂ O	Distance interréticulaires d_{001} (Å)
Makatite	Na ₂ O.4SiO ₂ .5H ₂ O	9.03
Kanémite	Na ₂ O.4SiO ₂ .7H ₂ O	10.3
Octosilicate	Na ₂ O.8SiO ₂	11.0
Magadiite	Na ₂ O.14SiO ₂ .10H ₂ O	15.6
Kenyaite	Na ₂ .22SiO ₂ .10H ₂ O	20.0

1.9. Caractérisations de la magadiite

1.9. 1. Diffraction de rayons X

Le diffractogramme de rayons X sur poudre de la magadiite a été indexé pour la première fois dans le système hexagonal avec $a=b=12.62\text{Å}$ et $c=15.573\text{Å}$ (Eugester et al, 1967) [23]. En 1968, Mc-Atee et al. [24] recalculèrent les paramètres de maille à partir des

données de diffraction électronique et indexèrent le diagramme de poudre de la magadiite dans le système monoclinique avec $a=7.22\text{Å}$, $b=15.70\text{Å}$, $c=6.91\text{Å}$ et $\beta=95,27^\circ$.

Le réexamen de ces données de diffraction électronique par Brindly [31] en 1969 à conduit aux paramètres suivants : symétrie monoclinique, $a=b=7.25\text{ Å}$, $c=15.69\text{ Å}$, $\beta=96,8^\circ$ ($d_{001}=15.58\text{ Å}$).

Brindly [31] remarqua que la structure de la magadiite s'effondre sous vide et forme un nouveau matériau appelé H-magadiite avec $d_{001}=13,5\text{ Å}$. Ce matériau, dont la structure est beaucoup moins régulière que celle de la magadiite-Na, à été aussi indexé dans le système monoclinique avec $a=b=7.3\text{ Å}$, $c=13.73\text{ Å}$ et $\beta=100.5^\circ$.

La calcination de la magadiite-Na à 400°C conduit à des structures beaucoup moins régulières, avec des distances interréticulaires d_{001} de l'ordre de 10.77 Å . à 700°C , ce matériau se transforme en quartz.

1.9. 2. Microscopie électronique à balayage

La magadiite cristallise sous forme d'agrégat sphériques très denses et ressemblant à des «choux», avec en général une distribution inhomogène de leur taille (de 3.8 à $16.9\text{ }\mu\text{m}$ environ) [32]. Les petites dimensions des entités individuelles (cristaux) n'ont pas permis une résolution complète de la structure par les méthodes de diffraction de rayons X conventionnelles.

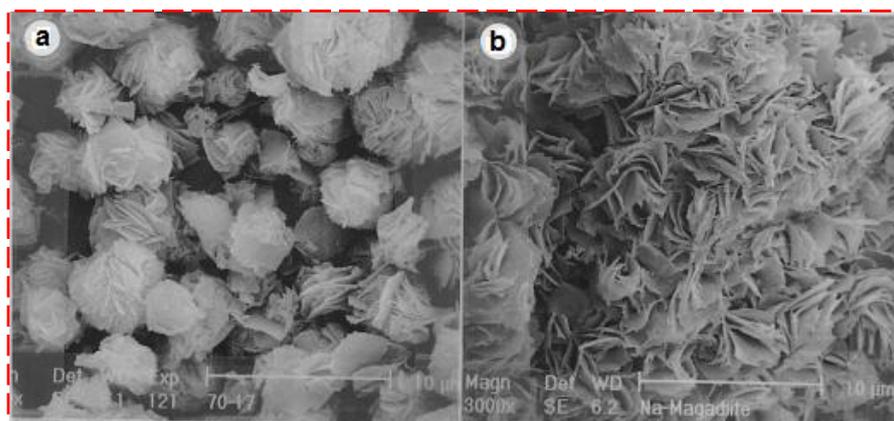


Figure N°8 -Morphologies de magadiite-Na par Microscopie électronique à balayage [33]

1.9. 3. Spectroscopie infrarouge

En plus des vibrations internes et externes des tétraèdres SiO_4 communes à tous les polysilicates de cette famille, la magadiite se distingue par la présence de trois bandes de

vibrations spécifiques à 620, 580 et 540 cm^{-1} , attribuées aux vibrations des doubles cycles à six tétraèdres [34].

Un spectre infrarouge type de la magadiite-Na a été donné par Kosuge et Tsunashima [34].

1.10. Modèles structuraux de la magadiite

Le modèle de Schwieger est basé sur les résultats de l'analyse par résonance magnétique nucléaire RMN ^{29}Si du solide et sur la structure de la makatite [35].

Il suggère que le feuillet silicate de la magadiite est un feuillet multiple composé de trois feuillets makatite reliés entre eux. L'espacement interfoliaire calculé pour la magadiite sur la base de ce modèle a une valeur de 19.14 Å. Celle-ci est supérieure à la valeur expérimentale de 15.6 Å observée pour ce matériau. Ce qui montre l'invalidité de ce modèle pour l'étude de ce matériau [36].

Le modèle de Pinnavaia est basé aussi sur les résultats de la RMN ^{29}Si . Il suggère que les feuillets silicate de la magadiite se composent de couches constituées d'un feuillet double de tétraèdres ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) dont 25% d'entre eux sont inversés pour former des tétraèdres ($\text{HOSi}(\text{OSi})_3$) [37].

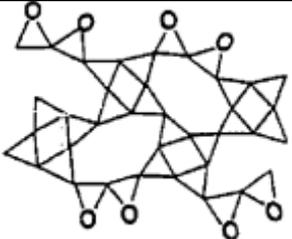
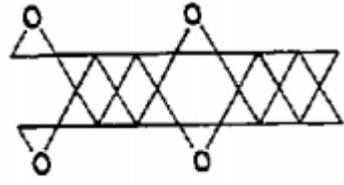
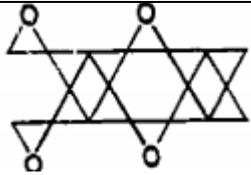
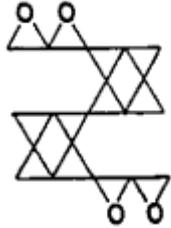
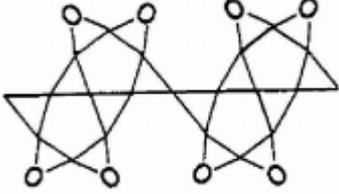
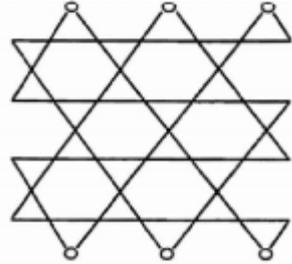
Le modèle de Rojo et al [37,38] ressemble beaucoup à celui proposé par Pinnavaia et col. La seule différence entre les deux modèles est que la magadiite utilisée par Rojo est naturelle alors que celle de Pinnavaia est synthétique.

Ce modèle, proposé par Rojo et al, est une variante de celui proposé par Schwieger qui stipule que la magadiite est composée de trois feuillets de makatite reliés entre eux. Comme dans le cas du modèle de Schwieger, l'espacement basal calculé à partir de ce modèle est encore une fois supérieur à celui obtenu expérimentalement pour la magadiite [37].

Parmi les six modèles proposés (tableau N°5) pour la magadiite, c'est celui de Pinnavaia qui semble être le plus compatible avec les données expérimentales obtenues jusqu'à maintenant.

Il faut toutefois retenir que les informations présentées ne sont pas suffisantes pour déterminer avec une certitude absolue la structure de la magadiite. La structure de la magadiite ne repose donc, encore, que sur des hypothèses.

Tableau N°5 : Modèles de structure proposés pour la magadiite. [36]

	<p>Modèle de Schweiger (1985) [35]</p>
	<p>Modèle de Pinnavaia (1986) [36]</p>
	<p>Modèle de Rojo (1986) [37,38]</p>
	<p>Modèle de Brandt (1987) [39]</p>
	<p>Modèle de Garces (1988) [40]</p>
	<p>Modèle d'Almond (1997) [41]</p>

1.11. Application des phyllosilicates lamellaires

La synthèse des phyllosilicates lamellaires donne lieu à la formation de nombreux matériaux utiles, utilisables dans les domaines de l'environnement (adsorbant des polluants), de la catalyse (craquage dans l'industrie du pétrole : transformations des hydrocarbures dans le processus de raffinage du pétrole et d'autres procédés caractéristiques de la pétrochimie), de l'adsorption et dans d'autres domaines tels que : pharmacie, céramique, peinture, polymères, support de catalyseurs et processus de séparation des gaz [41].

1.11.1. Application environnementale

Durant les dernières décennies, l'environnement a subi de nombreuses pollutions dues à des tests ou des accidents nucléaires, (accident de Chernobyl), à des guerres et à des rejets de déchets industriels. La pollution se retrouve dans les eaux, l'air, les sols et les sédiments. Une des causes principales de la dégradation de l'environnement est la présence des métaux lourds et des déchets nucléaires. Ainsi durant les dernières décennies de nombreux nouveaux composés organique-inorganiques à base de matériaux en feuillets argileux et silicates ont été mis au point pour la réduction des polluants tels que les métaux lourds [42], les dioxines et les composés aromatiques [43].

1.11.2. Catalyse

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux domaines d'applications de l'industrie chimique. Les catalyseurs solides les plus largement utilisés sont de type aluminosilicates et des oxydes métalliques. Les phyllosilicates lamellaires constituent une classe de solides poreux moins importants dans le domaine de la catalyse hétérogène. Par contre, les phyllosilicates acidifiés tels que la magadiite-H et la kenyaite-H sont utilisés dans la transformation d'hydrocarbure. La grande utilisation des phyllosilicates dans la catalyse est sous forme pontée. Ces composés ont des propriétés acides remarquables et une sélectivité intéressante que donne leur structure poreuse ainsi que leur surface spécifique [44].



Chapitre 02

*La pollution des eaux
usées et les procédés de
traitement*



2.1. Introduction

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimique d'origine industrielle (phosphates, métaux lourds, hydrocarbures, phénols, colorants,...etc.) ou d'origine agricole (pesticides, engrais,...etc.) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [45].

L'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître. Différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (EPA) sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus rigoureuses [46].

2.2. La pollution

La contamination et la pollution se rapportent toutes deux à la présence des produits chimiques dans l'environnement. La contamination se réfère à la présence d'un ou plusieurs produits chimiques à des concentrations plus hautes que la normale, mais non assez pour causer des dégâts biologiques ou écologiques [47].

Cependant le verbe Polluer est dérivé du latin *polluere* ; de faute ou de corruption. De ce fait le sens le plus commun est de faire quelque chose d'impropre ou nuisible pour les êtres vivants, en particulier par l'ajout des déchets ou des eaux usées [48].

Les polluants peuvent être également caractérisés par leur classes chimiques ou physiques, par leur utilisations, par leur sources industrielles, par la forme ou ils sont susceptibles d'être présents (dans l'air, l'eau, la nourriture ou d'autres médias), par les organes qu'ils attaquent ou leur effets sur la santé, par les lois qui contrôlent leur utilisations et par leur formes de présences causant problème à l'échelle local, régional ou mondial. Tous ces systèmes de catégorisation sont valides mais aucun n'est sans défauts [49].

2.3. La toxicité des polluants et les risques sanitaires liés

Dans le contexte de l'évaluation des risques des polluants, le but ultime de compréhension, de prédiction est la prévention des effets néfastes des polluants sur les écosystèmes.

2.3.1. La toxicologie environnementale

La toxicologie environnementale est l'étude qualitative et quantitative de concentrations polluantes qui dépasse la norme à des effets indésirables ou des effets toxiques des contaminants et d'autres matériaux d'origine anthropique sur les organismes vivant. [50].

La toxicologie implique l'exposition d'un organisme ou un système biologique à un facteur de stress afin de déterminer toute réponse (par exemple, la toxicité) et / ou, dans le cas d'un produit chimique, l'absorption de cette substance par les tissus biologiques (bioaccumulation). La toxicologie est un vaste domaine de rodage de la biochimie, l'histologie, la pharmacologie, la pathologie et de nombreuses autres disciplines [51].

2.3.2. La toxicité des métaux lourds

L'exposition aux métaux lourds est potentiellement dangereux, en particulier les composés métalliques qui n'ont aucun rôle physiologique dans le métabolisme cellulaire. L'ingestion des métaux par l'eau ou des aliments peut modifier le métabolisme d'autres éléments essentiels tels que Cd, Pb, Zn, Cu, Fe et Se...etc [52].

2.4. Les métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments chimiques qui ont un poids spécifique (une mesure de la densité) au moins cinq fois celle de l'eau. Les métaux lourds les plus souvent impliqués dans l'empoisonnement de l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. Certains métaux lourds, tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le fer et le manganèse, sont requis par le corps en petites quantités, mais ces mêmes éléments peuvent être toxiques en grande quantité [53].

2.5. Généralités sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 ;
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$) ;
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques ;

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), et le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm^3 , de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [54].

2.6. Origine des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques [55].

2.6.1 Origine naturelle

Les métaux lourds sont constituante naturelle de la croûte terrestre et sont donc toujours présents dans le sol, dans l'eau souterraine et dans l'eau de surface et sont majoritairement le résultat d'une altération de la roche mère du sous-sol [56].

Elles peuvent également être d'origine via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Les concentrations naturelles dans le sol se situent généralement dans une plage de 1 à 100 mg/kg, mais des valeurs inférieures ou supérieures sont possibles pour certains métaux [57].

2.6.2. Origine anthropique

Les teneurs les plus élevées en éléments inorganiques rencontrées dans les sols sont fortement liées à l'activité humaine.

Les principales activités sont les suivantes:

- ❖ Pratiques agricoles due aux épandages d'insecticides, de fongicides, d'engrais, de boues résiduaires urbaines ou de composts d'ordures ménagères,...etc.
- ❖ Pollution dues aux retombées atmosphériques telle que l'industrie extractive et métallurgique, pratiques liées à l'incération, utilisation des énergies fossiles, essence au plomb, etc.

Chapitre 02 – La pollution des eaux et les procédés de traitement

- ❖ Stockage de déchets urbains ou industriels dues aux résidus des activités de mines et de fonderies de métaux, installations de stockage de déchets,...etc [58].

Tableau N°6 : Flux des métaux lourds dans l'environnement [59]

Eléments	Flux anthropogénique (1)	Flux naturel (2)	Rapport (1)/ (2)
Arsenic	150	90	1,7
Cadmium	43	4,5	9,6
Chrome	7810	810	9,6
Cuivre	9162	375	24,4
Plomb	3665	180	20,4
Mercure	17,8	0,9	19,8
Nickel	1134	255	4,4
Zinc	7467	540	13,8

Tableau N°7 : Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel [60]

Elément	Flux lié à l'homme/flux naturel (%)
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercure	27500
Plomb	34583

Tableau N°8: Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité [61]

métaux lourds	plantes	Animaux	densité (g/cm ³)
Cd	T	T	8,65
Cr	-	E	7,20
Cu	E T	E T	8,92
Ni	T	E	8,90
Pb	T	T	11,34
Zn	E T	T	7,14

T : toxique, E : essentiel

2.7. Pollution par les métaux lourds

2.7.1. Les effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, la liaison entre la pollution de ces compartiments est donnée dans l'annexe 1.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution :

- ❖ La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- ❖ La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope [62].

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco toxicologiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.

Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*Coturnix japonica*, *Colinus virginianus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire [63].

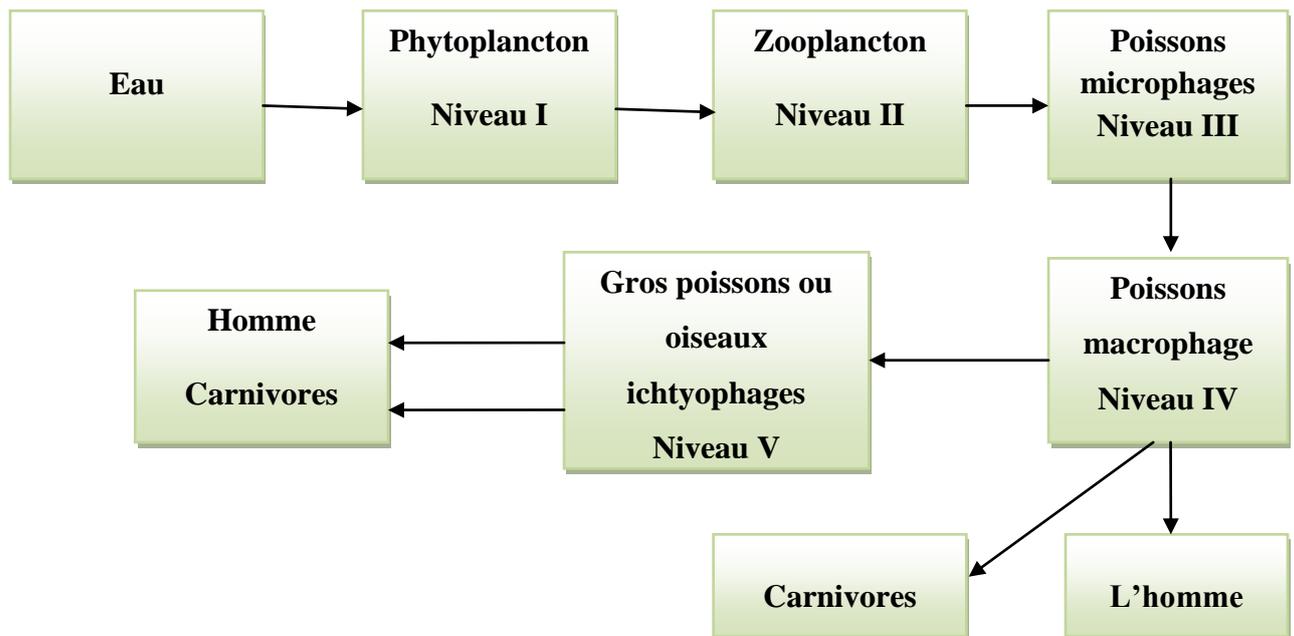


Figure N°9 - La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds [63]

2.7.1.1. Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrielles, urbanismes, agricultures), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment : il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions [64].

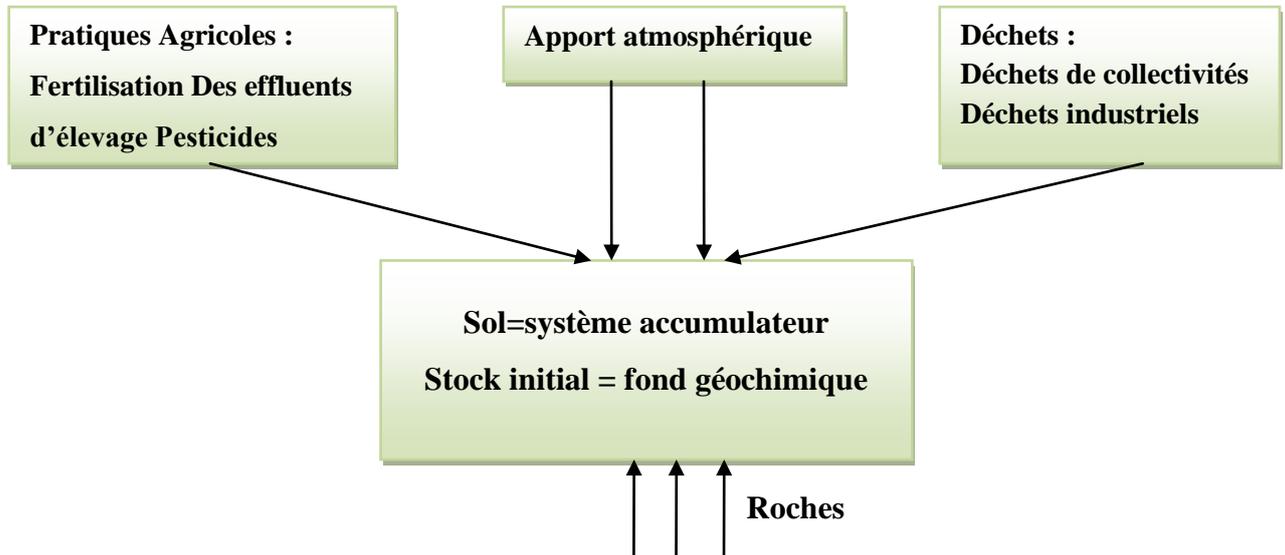


Figure N°10 - Origine des éléments traces métalliques dans le sol [65]

Deux principaux types de pollutions anthropiques sont responsables de l'augmentation des flux de métaux : la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles.

Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, par ruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu. En général, les sols argilo-limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les sols sablonneux [66]. Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, le pH augmente et réduit la mobilité des métaux lourds [67].

2.7.1.2. Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont

fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [68].

2.7.1.3. Contamination de l'eau [69]

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexations, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont :

- ❖ La forme chimique initiale du métal ;
- ❖ La perméabilité du sol et du sous-sol ;
- ❖ La porosité du sol ;
- ❖ Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- ❖ L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse ;
- ❖ Le potentiel redox du sol ;
- ❖ La composition minéralogique du sol : (complexations des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

2.7.2. 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 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. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent

entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. Le Tableau N°9 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [70].

Tableau N°9: Effets de certains métaux lourds sur la santé [71]

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	<ul style="list-style-type: none"> • Cancérogène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau...); • Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Cadmium	<ul style="list-style-type: none"> • Potentiel toxique élevé ; • Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; • Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérogènes.
Chrome	<ul style="list-style-type: none"> • Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions à long terme ; • Trouble dermatologiques, anémie ; • Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; Cr VI cancérogène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	<ul style="list-style-type: none"> • Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; • Lésion du foie par voie orale sur période longue.
Mercure	<ul style="list-style-type: none"> • Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; • Cerveau et rein touchés ; • Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; • Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus.
Nickel	<ul style="list-style-type: none"> • Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible ; • Composés du nickel sont cancérogènes (groupe A1) pour le nez, poumon.
Plomb	<ul style="list-style-type: none"> • Entraîne l'anémie forte dose ; • Perturbe le système nerveux et les reins ; • Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Vanadium	<ul style="list-style-type: none"> • Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches
Zinc	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'effet cancérogène du zinc par voie orale ou par inhalation ; • Mais, le chromate de zinc est cancérogène

2.7.2.1. Adsorption par voie respiratoire

Beaucoup de métaux lourds se trouvent dans l'air sous une forme inhalable par l'homme et peuvent être à l'origine d'une contamination par la voie respiratoire. Plus encore que dans les sols, l'eau ou les aliments, cette présence des métaux lourds dans l'air est difficile à mettre en évidence et à éviter. En l'état actuel de la contamination de l'air, on peut dire que les phénomènes toxiques aigus ne s'observent pratiquement que dans des situations locales très particulières (concentration forte dans une pièce mal aérée...) mais on ne sait presque rien de la contribution de ces métaux lourds sous forme volatile dans les phénomènes de toxicité chronique. Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes :

Soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée (c'est le cas du mercure même à température ambiante); soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion (c'est le cas du plomb sur les particules formées dans les moteurs à explosion et le cas de tous les métaux sur les particules formées dans les incinérateurs d'ordures ménagères).

Pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, les métaux lourds présents ont en effet tendance à s'accumuler sur les particules solides formées lors des réactions de combustion. Dans les deux cas (gaz ou fines particules), les métaux peuvent pénétrer dans les voies aériennes supérieures lors d'une inhalation normale et attaquent tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace [61].

2.7.2.2. Adsorption par voie orale

Les métaux lourds contenus dans notre environnement (eau, air, sols) peuvent, par des cycles parfois complexes, se retrouver dans une étape végétale de notre chaîne alimentaire et entraîner une contamination de l'homme par voie orale. Toutefois, un simple passage passif dans notre chaîne alimentaire aurait un impact limité, sans l'existence d'un phénomène très particulier pour les métaux lourds qui est la bioaccumulation, qui est un phénomène, existant pour les métaux lourds mais également mis en évidence pour d'autres composés chimiques, qui a pour conséquence une concentration en polluant dans un organisme vivant supérieure à la concentration de ce polluant dans le biotope de l'organisme. Dans le cas des métaux lourds, c'est la bioaccumulation qui se transmet tout au long de la chaîne alimentaire qui explique que l'homme puisse être exposé à des quantités dangereuses de métaux lourds par son alimentation.

Cette bioaccumulation est le fait des êtres vivants qui peuvent être végétaux ou animaux. Pour tous les métaux lourds, il est possible de trouver une plante ou un animal appartenant à la chaîne alimentaire de l'homme qui sert d'accumulateur vivant de métaux lourds. A l'inverse, il existe très peu d'espèces capables de détoxifier ou d'éliminer efficacement ces métaux lourds de la chaîne alimentaire. Par conséquent, lorsqu'un bio accumulateur de métaux lourds apparaît dans la chaîne alimentaire, ses effets sur la teneur finale des aliments se poursuivent jusqu'à l'homme (lorsqu'il n'y a pas intervention de plusieurs bio accumulateurs, ce qui est souvent le cas). Si on ajoute à cela que l'homme lui-même ne possède pas de métabolisme efficace des métaux lourds susceptible de les éliminer, on comprend comment peut survenir la toxicité chez l'homme (qui devient lui-même un bio accumulateur) [72].

2.7.3. Le Cadmium

Le Cadmium (Cd) a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du Calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes.

Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du Cadmium dans l'atmosphère.

Dans l'eau, le Cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [73].

2.7.4. Le Plomb

Le Plomb (Pb) est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. Dans l'air, les émissions de Plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'une importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques, ils proviennent d'abord des industries de première et

deuxième fusion du plomb, et au niveau urbain ou routier, des rejets des véhicules à moteur [74].

Les rejets aquatiques les plus importants proviennent de la sidérurgie. Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ peuvent être considérées comme non contaminées [73].

Ces composés liquides sont extrêmement volatils et pénètrent facilement dans l'organisme par la voie respiratoire mais aussi par la peau. Comme ils sont très liposolubles, ils passent immédiatement dans le sang et, par leur capacité de bioaccumulation, ils vont, dans un premier temps, se stocker dans le foie. Pour s'en débarrasser, le foie va leur retirer, grâce à des enzymes d'oxydation, un de leurs quatre groupements alkyles. Ainsi, le plomb tétraéthyle va conduire au plomb triméthyle qui, grâce au sang, va se répartir dans tout l'organisme et se stocker préférentiellement dans le cerveau où il va entraîner des processus inflammatoires très graves qui vont aboutir à une encéphalite parfois mortelle. Parmi les aliments qui peuvent être riches en Plomb, citons les champignons de Paris ($500 \mu\text{g/kg}$) et les abats comme le foie et surtout les rognons (jusqu'à $0,2 \mu\text{g/kg}$) [75].

2.7.5. Le Cuivre

Le Cuivre (Cu) est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13 % ; et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un co-facteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le Cuivre en excès produit des radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites tels que les mitochondries ou les lysosomes [76].

2.7.6. Le Fer

Le Fer (Fe) est un métal essentiel, entre dans la composition de nombreux alliages dont les aciers inoxydables. Il est utilisé dans les machines et ustensiles divers utilisés quotidiennement ainsi que dans les infrastructures du monde moderne. Le Fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance, sa présence dans l'eau peut avoir diverses origines : lessivage des terrains avec dissolution des roches et des minerais contenus dans le sous-sol ; rejets industriels (pollutions minières, métallurgiques, sidérurgiques) ; corrosion des canalisations métalliques (en fonte ou en acier) ou existence de dépôts antérieurs.

La régulation du Fer dans le sang est contrôlée par deux protéines d'absorption et d'exportation. La carence ou l'excès en Fer peut être potentiellement toxique pour les cellules, c'est pourquoi son transport est rigoureusement contrôlé. Un faible niveau de Fer chez l'homme cause l'anémie, l'un des problèmes de santé publique les plus répandus qui peut être imputable à des causes d'ordre nutritionnel, notamment la carence en Fer, à des troubles inflammatoires ou infectieux et à des pertes de sang.

Le mécanisme toxique principal du Fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique. Classiquement, l'intoxication au Fer est décrite comme évoluant en cinq phases : troubles digestifs, amélioration clinique transitoire, toxicité systémique avec choc, acidose métabolique, coma, toxicité hépatique avec coagulopathie, séquelles digestives à type de sténose. Le traitement comporte, hormis le traitement symptomatique, la décontamination digestive avec irrigation intestinale et traitement chélateur par déféroxamine. Le charbon activé est inefficace. L'exposition chronique au Fer est principalement d'origine professionnelle et se traduit par une pneumoconiose de surcharge consécutive à l'inhalation de poussières et d'oxydes de Fer. La sidérose oculaire est une pathologie chronique grave pouvant aboutir à la perte de la vision

de l'œil touché. Elle survient lorsqu'un corps étranger contenant du Fer se retrouve dans l'œil ou à son contact [75,77].

2.7.7. Le Manganèse

L'essentiel du minerai est utilisé pour la fabrication des ferro-alliages : ferromanganèse carburé ou affiné et silico-manganèse. Les oxydes sont les principaux minerais. La quasi-totalité des grandes concentrations économiques de Manganèse correspond à des gisements stratiformes syngénétiques, sédimentaires ou hydrothermaux-sédimentaires (surtout en milieu détritique, mais aussi en milieu carbonaté) ou volcano-sédimentaires, résultant d'une précipitation chimique en milieu aqueux, sous conditions physico-chimiques favorables. Le Manganèse est un minéral qui intervient dans l'activité de nombreux enzymes impliquées dans la protection des cellules contre les radicaux libres.

Une carence en Manganèse se traduit par des affections allergiques ORL, des palpitations, de la tachycardie, des atteintes articulaires, de l'irritabilité et de l'agitation. L'intoxication aiguë au Manganèse cause divers syndromes pulmonaires : fièvre des métaux, pneumonie au Manganèse ou intoxication aiguë par ingestion. Selon les résultats d'une étude sur cet oligo-élément menée par des chercheurs canadiens une concentration élevée de manganèse dans l'eau potable conduit à la réduction du quotient intellectuel (QI) des enfants [75,78].

2.7.8. Le Zinc

Le Zinc (Zn) entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de Zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minerai, raffinages, galvanisation du Fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le Zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissure [73].

Le Zinc est un oligo-élément nécessaire au métabolisme des êtres vivants, essentiel pour de nombreux métallo enzymes et les facteurs de transcription qui sont impliqués dans divers processus cellulaires tels que l'expression des gènes, transduction du signal, la transcription et la réplication.

Le Zinc est un des métaux les moins toxiques et les problèmes de carence sont plus fréquents et plus graves que ceux de toxicité. Les risques tératogènes, mutagènes et cancérigènes sont pratiquement nuls aux doses utilisées chez l'homme. Si les signes digestifs aigus n'apparaissent qu'à dose élevée, une anémie sévère par interaction avec le Cuivre peut survenir avec des doses peu supérieures aux apports recommandés. En outre, des problèmes non résolus persistent dans des domaines importants en santé publique: maladie d'Alzheimer, patients diabétiques ou séropositifs [75 ,79].

2.8. 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, les plus utilisées sont :

- Adsorption ;
- Filtration par membrane ;
- Echange d'ions ;
- Electrocoagulation-floculation ;
- Fixation biologique ;
- Précipitation chimique.

2.8.1. Adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [80].

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [81].

2.8.2. Séparation par membrane

Parmi les méthodes développées au cours des ces dernières années, on peut citer les procédés à membranes. Ces derniers ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel.

Ainsi l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration a été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques ou minéraux. En plus le procédé de complexation des cations par un polymère hydrosoluble a fait l'objet de nombreuses recherches sur des effluents contenant Cd^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} et Pb^{2+} [82]. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ce procédé en dépollution des eaux industrielles, mais l'utilisation de ce procédé en dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les cations présents [83].

2.8.3. Séparation par échangeurs d'ions

Les interactions ioniques ou électrostatiques ont lieu entre un soluté chargé (ionique) et une phase solide portant des charges opposées à celle du soluté. Deux cas d'échanges peuvent se présenter : cationique (entre charges positives) et anionique (entre charges négatives). Ces interactions sont fortement dépendantes du pH et généralement sujettes à des cinétiques relativement longues.

Les échangeurs d'ions sont utilisés :

- d'une façon générale pour modifier la concentration et la composition ionique d'une solution, et notamment ;
- pour l'adoucissement et la déminéralisation de l'eau ;
- pour traiter des eaux industrielles chargées en métaux lourds avant leur rejet ;
- pour la séparation chimique à des fins analytiques, pour la séparation d'éléments radioactifs [84].

2.8.4. Electrocoagulation- floculation

L'électrocoagulation est l'une des techniques utilisant l'énergie électrique. En électrocoagulation, on utilise des anodes de fer dont la solubilisation électrolytique entraîne la coagulation. Les particules colloïdales sont mises en mouvement sous l'action du champ électrique, ce qui augmente et favorise la floculation. En plus de l'effet de la coagulation floculation, l'électrocoagulation peut avoir une action sur les composés oxydables (CN ;

NO_2^- ; SO_3^{2-} ; etc.) ou réductibles de certains polluants tels que les métaux lourds. Le principal inconvénient de cette méthode c'est qu'elle coûte actuellement plus chère que la méthode classique [85].

2.8.5. Fixation biologique

Les méthodes biologique de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. Des travaux intensifs ont été réalisés en Afrique du sud et notamment en Belgique. En fait des résultats forts variables ont été enregistrés avec des bactéries, des levures, des moisissures et des algues pour la rétention de plusieurs métaux lourds (Ag ; Cd ; Co ; Cr ; Hg ; Pb ; Zn ; Ni).le pouvoir de rétention est à peu près le même que la biomasse soit qu'elle est vivante ou morte [83].

2.8.6. Précipitation chimique

La précipitation est une méthode largement utilisée pour éliminer les composés polluants solubles, le plus souvent minéraux présent dans les eaux. On convertira les impuretés en un composé insoluble par ajout d'un précipitant en veillant à satisfaire les conditions physico- chimique conduisant à une précipitation optimale. On peut alors aboutir à une séparation quasi parfaite de l'eau et des imputés en précipitant un composé possédant un très faible produit de solubilité. De nombreux précipités métalliques sont peu solubles, en particulier les hydroxydes, les carbonates, les sulfures et les phosphates. Le traitement par précipitation chimique devrait s'adresser surtout aux phosphates et aux sulfures, ces derniers sont même capables d'extraire les métaux de leurs complexes [86].

L'utilisation de ces précipitant dépend de quelques facteurs dont on doit tenir compte. Ces facteurs sont:

- Le coût du réactif : sur ce plan les carbonates et les hydroxydes sont imbattables.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inmanquablement dans les eaux ici les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité : elle est généralement médiocre pour tous les procédés et ne peut s'effectuer qu'avec l'aide de poly électrolytes ; les boues d'hydroxydes sont légères, très hydratées et flocculant; les boues de sulfure et de phosphate sont très fines ou même colloïdales.

La connaissance de la valeur du pH est essentielle pour savoir si les métaux restent en solution dans l'eau ou s'ils sont précipités sous forme d'hydroxyde. Le pH intervient dans

la plupart de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux [87].

2.9. Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent.

La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface. [88]

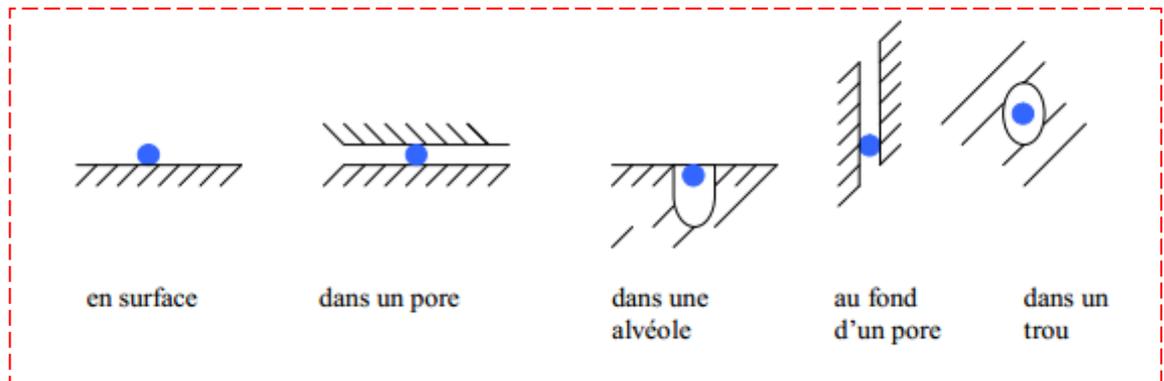


Figure N°11 - Configuration spatiale des différentes interfaces

2.10. Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [89].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [90].

2.10.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé.

L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [80] :

- on admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- l'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [91].

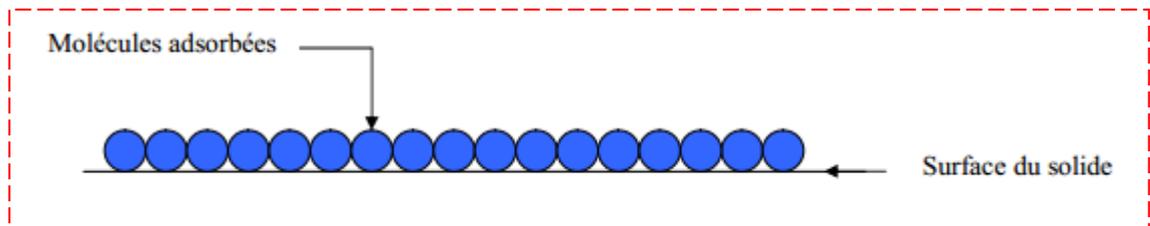


Figure N°12- Modèle d'une monocouche

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_0 C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l) ;

(x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g) ;

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g) ;

b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b(x/m)_0} + \frac{C_e}{(x/m)_0} \quad (2.2)$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1/(x/m)_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/b(x/m)_0$;

C_e qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $(x/m)_0$ et b .

2.10.2 Isotherme de Freundlich

En 1926, FREUNDLICH a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [92].

Elle repose sur l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Où :

x : nombre de grammes de substances adsorbées ;

m : nombre de grammes de la substance adsorbant ;

(x/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g) ;

C_e : concentration à l'équilibre en mg/l ;

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\ln x/m = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

On obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

2.10.3 Isotherme de BET (Brunauer, Emmett, Teller)

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant ;
- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant ;
- chaque site est indépendant des sites voisins ;
- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes [93].

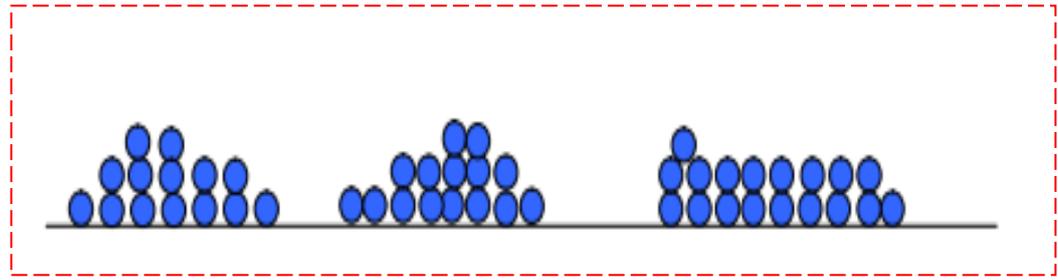


Figure N°13- Modèle des multicouches

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit:

$$\frac{C}{(C_s - C) \left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{A(x/m)_0} + \frac{A-1}{A(x/m)_0} \frac{C}{C} \quad (2.5)$$

Où :

C_s : Concentration de saturation en (mg/l).

(x/m) : Quantité adsorbée, en (mg/g).

$(x/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

A : Constante déterminée empiriquement.

2.10.4 Isotherme de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [94].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \cdot C_e \quad (2.6)$$

θ Représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{x/m}{(x/m)_0} \quad (2.7)$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre en (mg/l)

K_0 : Constante d'équilibre

ΔQ : Variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

(x/m) : Quantité adsorbée, en (mg/g)

$(x/m)_0$: Capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$\left[\frac{x}{m} \right] = \left[\frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 + \left[\frac{x}{m} \right]_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln C_e \quad (2.8)$$

Si on trace $(x/m) = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

2.11. Les grands types d'adsorbants (physique)

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption: Adsorption physique (la physisorption) et Adsorption chimique (la chimisorption).

Tableau N°10: Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [95]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1-10 kcal mol ⁻¹	10-25 kcal mol ⁻¹
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées [96].

❖ Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur.

❖ Les zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de 10^{10} V.m^{-1} , ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

❖ Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

❖ Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne

tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

❖ Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

2.12. Conclusion

La dépollution des eaux usées par matériau microporeux (magadiite) basée sur un procédé de traitement qui s'appelle adsorption. En cas particulier les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

La présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique et en plus détruit la biologie de nos cellules. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficiles de s'en passer et de les substituer, et aussi dans ce chapitre nous avons présenté les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption avec quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines.

Partie

Expérimentale



Chapitre 03
Matériels et Méthodes



3.1. Introduction

Généralement, le point d'échantillonnage se situe à un endroit de l'effluent où il y a suffisamment de turbulence pour assurer l'homogénéité de l'effluent. Le point d'échantillonnage des effluents dans les canaux ouverts se situe au centre du canal et à une profondeur permettant la prise d'échantillons même en condition de débit minimum. Dans d'autres circonstances, il peut être requis de modifier le choix du point d'échantillonnage (surfactants, phase flottante, présence d'hydrocarbures, etc.) [97].

Dans ce chapitre nous avons présenter le lieu et le méthode de prélèvement avec la préparation par ce processus d'un matériau microporeux (magadiite) qui sera utiliser comme adsorbant pour traiter une eau contaminée ou bien chargées des métaux lourds comme les eaux usées des hôpitaux.

3.2. Choix le point de prélèvement

Les eaux usées des hôpitaux sont des réservoirs à bactéries résistantes aux antibiotiques, ainsi que contenant des polluants comme les métaux lourds, elle est des polluants très toxique et dangereuse.

Le choix de la région d'étude est l'hôpital, au niveau sidi abaz wilaya de Ghardaïa. Les eaux usées dans ce cas sont raccordées au réseau d'assainissement normal comme les réseaux des eaux usées domestiques.



Figure N°14 - Localisation des points de prélèvement [98]

Nous proposons d'étudier les eaux usées des points de l'hôpital de Sidi abaz, la Figure N°15 montre le processus de prélèvement à dimanche 19/03/2017 à 9h00.



Figure N°15 - Le point ciblé pour l'échantillonnage

3.3.Échantillonnage

Pour tous types d'eaux, en particulier les eaux superficielles, les eaux résiduaires et les eaux souterraines d'échantillons, sont susceptibles de se modifier par suite de réactions physiques, chimiques ou biologiques. Les erreurs potentielles sont plus nombreuses sur le terrain, c'est à dire lors du prélèvement de l'échantillon, du type de flacon servant à le contenir, de la présence ou non de matières en suspension, des conditions et du temps de stockage de l'échantillon, qu'au niveau du laboratoire où les principales erreurs potentielles se situent lors de la préparation, du dosage de l'échantillon et lors du calcul de la concentration de l'élément [99].

Au niveau du conditionnement et du transport, le flaconnage a une grande importance. Les facteurs principaux sont le matériau et le mode de lavage du flacon. Le matériau du flacon peut interférer par des phénomènes d'adsorption ou de réaction. Le type de flacon sera fonction de l'élément : pour la plupart des métaux le verre et le polyéthylène sont recommandés tandis que pour le Mercure le verre se révèle indispensable. Le lavage des flacons devra être efficace sans amener de risque de pollution secondaire avec le liquide de lavage. Le pH de lavage doit être plus faible (pH 0) que celui de stockage (pH 2) [99].

3.3.1. Le choix et le mode de lavage du flacon

Pour les analyses de pollutions et dosage des métaux lourds il convient d'utiliser des flacons en matière de verre pour éviter toute contamination possible.

Il est préférable de préparer les flacons la veille du prélèvement selon le mode opératoire suivant :

- Laver le flacon et le bouchon avec une solution diluée de détergent et d'eau du robinet.
- Rincer abondamment avec l'eau du robinet.
- Rincer avec une solution aqueuse d'acide Nitrique à 10%.
- Vider et remplir complètement avec une solution aqueuse d'acide Nitrique 10%.
- Fermer avec le bouchon et laisser reposer pendant au moins 24h.
- Vider le flacon, rincer avec de l'eau d'une qualité appropriée (eau ultra pure), et replacer immédiatement le bouchon [100].

3.3.2. Procédure du prélèvement

Pour le prélèvement et le stockage des échantillons, il ya deux méthodes :

3.3.2.1. Méthode 1

Une corde de 10 m est attachée à un sceau (volume = 10L) pour faciliter le remplissage. Le sceau est rincé plusieurs fois avant l'échantillonnage.

Les flacons (200 ml) sont ensuite rincés avec l'eau du sceau plusieurs fois puis remplis complètement jusqu'à l'extrémité puis scellés de manière à faire éviter des réactions interférentes avec l'air [100].

3.3.2.2. Méthode 2

La même procédure que pour la méthode 1, mais réalisée à des intervalles de temps réguliers pendant une même journée. Ce qui correspond à quelques prélèvements pour chaque point [100].

3.3.3. Stockage des échantillons

Après le prélèvement, Les flacons doivent être clairement identifiés à l'aide d'étiquettes indiquant le numéro, la date et L'heure de l'échantillon. Ils ont été transportés au laboratoire avec conservation dans réfrigérateur entre 3 et 5°C.

Il faut apporter les échantillons au laboratoire d'analyses dès que possible (Délai inférieur à 24 heures) [101].

3.4. Synthèse de matériau microporeux

Nous avons suivi les informations de cette eau usée à travers des analyses qui ont été effectuées au niveau des laboratoires mais avant tout, nous préparons notre matériau (magadiite) qui nous utilisons pour faire le traitement de l'eau.

➤ **Préambule**

- Le port de la blouse est obligatoire.
- Des gants et du masque lors d'utilisation des produits chimiques est obligatoire.

3.4.1. Les réactifs utilisés

Les principaux réactifs utilisés pour la synthèse de magadiite sont :

- ❖ L'hydroxyde de sodium NaOH (98%) ;
- ❖ Solution colloïdale Ludox 40% (40% SiO₂ 60% H₂O) ;
- ❖ Hydroxyde d'ammonium NH₄OH (32%) ;
- ❖ Ethanol C₂H₅O (96%) ;
- ❖ Hexadécyl triméthyl ammonium bromide C₁₉H₄₂BrN (96%) ;
- ❖ Orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) Si(OCH₃)₄ (98%) ;
- ❖ Thiourée éthoxy méthyle C₅H₁₂N₂OS.

3.4.2. Les protocoles de synthèses

La procédure de synthèse se résume selon les protocoles suivants :

- Protocole de synthèse de magadiite ou bien matériau brute.
- Protocole d'intercalation et pontage.
- Protocole de calcination et matière organique.

3.4.2.1. Protocole de synthèse de magadiite

Pour la préparation de magadiite brute, la première chose utilisée c'est la solution alcaline de soude, on ajoute le sel hydroxyde de sodium dans l'eau distillé pour obtenir une solution alcaline, on ajoute sous agitation la source de silice (LUDOX) avec l'hydroxyde d'ammonium goutte à goutte et enfin l'éthanol. Après 3 heures d'homogénéisation à température ambiante, le mélange réactionnel est formé un hydrogel il faut transférer dans un réacteur en acier chemisé en téflon et cristallisé à différentes températures sous

pression autogène pendant quelques jours dans étuve ou autoclave. Le produit recueilli est ensuite filtré, lavé, séché pendant 12 heures à 80°C et enfin caractérisé.

Les étapes le plus important dans cette préparation c'est le Mûrissement et Cristallisation.

-Mûrissement :

Le mûrissement consiste à maintenir l'hydrogel sous vive agitation, à température ambiante et durant une période plus ou moins longue (de quelque dizaine de minutes à plusieurs heures). Cette opération permet d'homogénéiser le mélange réactionnel [102].

-Cristallisation :

Après la phase de mûrissement, l'hydrogel est transvasé dans un réacteur en acier chemisé de poly tétra fluoro ethylène (PTFE). Celui-ci est ensuite porté à une température appelé température de cristallisation, sous pression autogène. La durée de synthèse peut s'étendre de quelques heures à plusieurs jours [102].

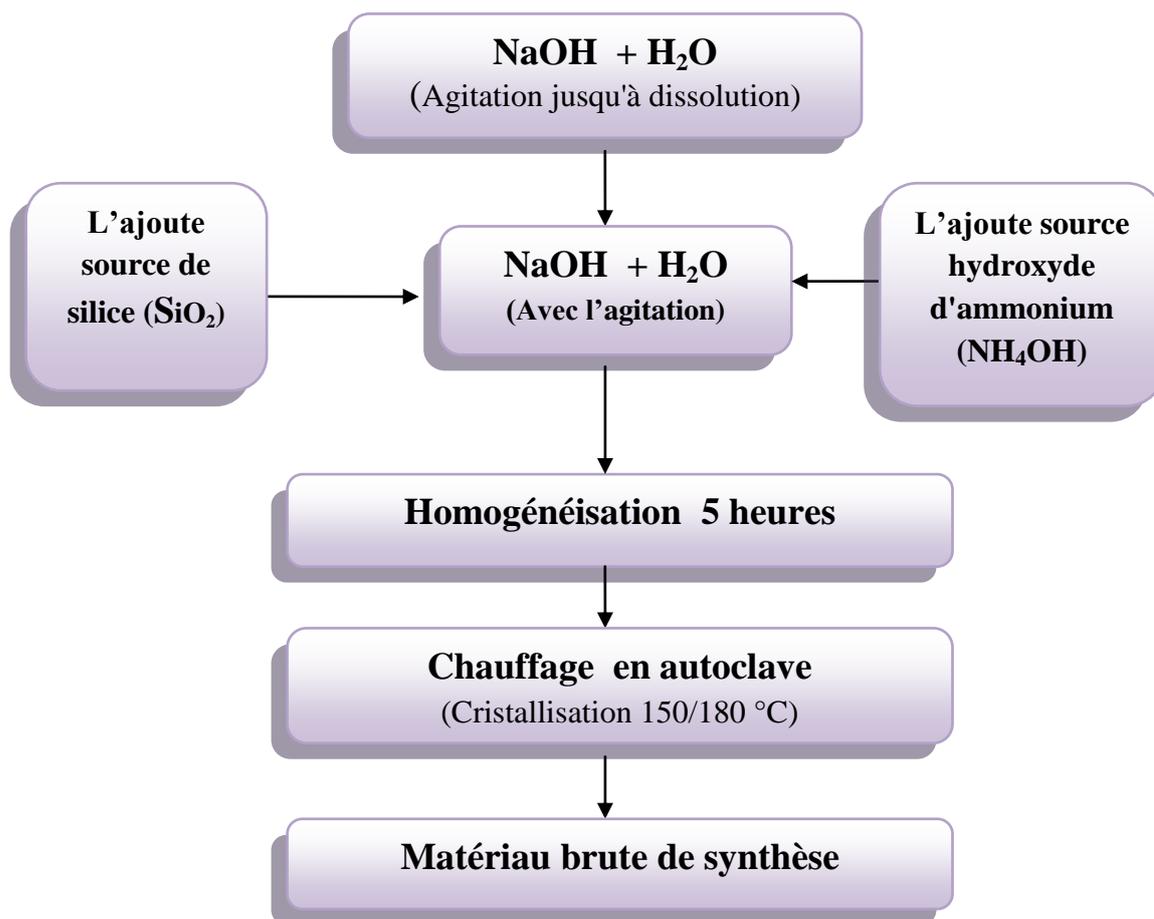


Figure N°16 - Procédure de formation du matériau brut

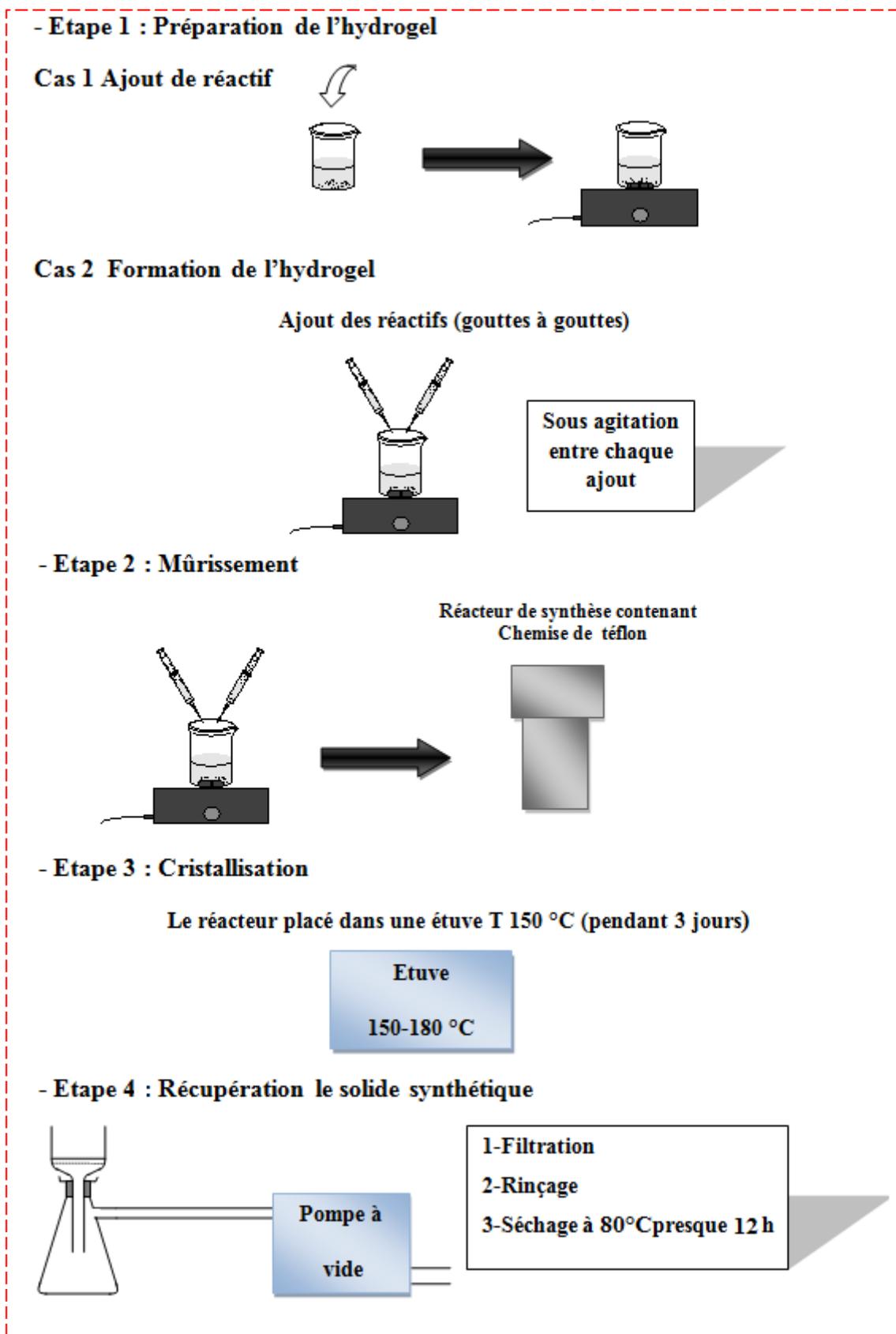


Figure N°17 - Etapes de synthèse hydrothermale

3.4.2.2. Protocole d'intercalation et pontage

La magadiite brute est mélangée avec une solution Hexadecyl trimethyl ammonium bromide $C_{19}H_{42}BrN$ sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. On procède à la séparation par pompe à vide, ainsi que lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toute trace du tensioactif. Après cette opération séchée le produit obtenu pendant 12 heures à $80^{\circ}C$.

Le matériau intercalé obtenu est utilisé avec Ortho silicate de tétra méthyle (TMOS) sous agitation pendant 1 heure à température ambiante. La séparation du matériau s'effectue par centrifugation. Le solide est séché à $80^{\circ}C$ pendant 12 heures puis calciné à $500^{\circ}C$ pendant 8 heures.

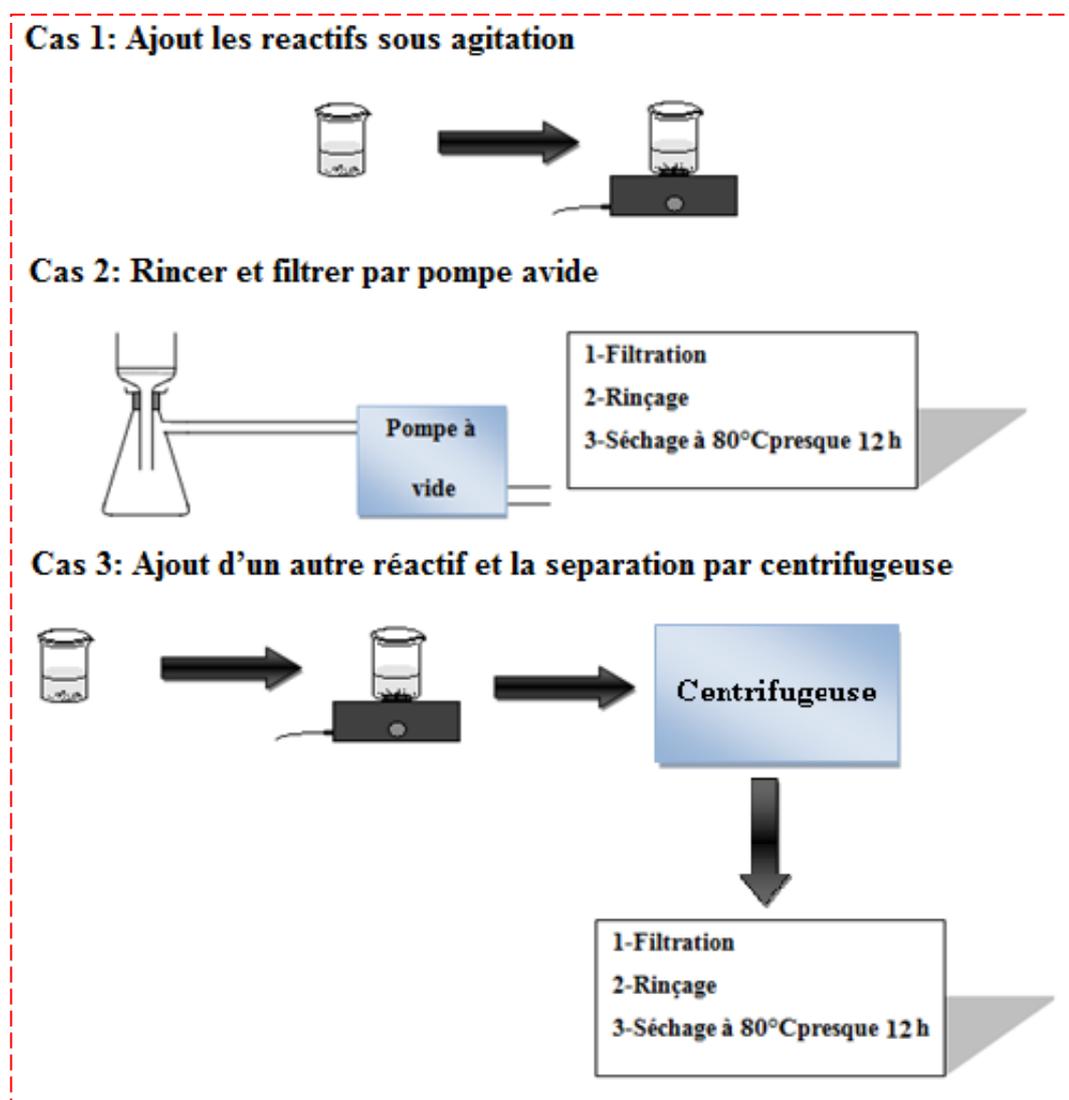


Figure N°18 - Etapes d'intercalation et pontage

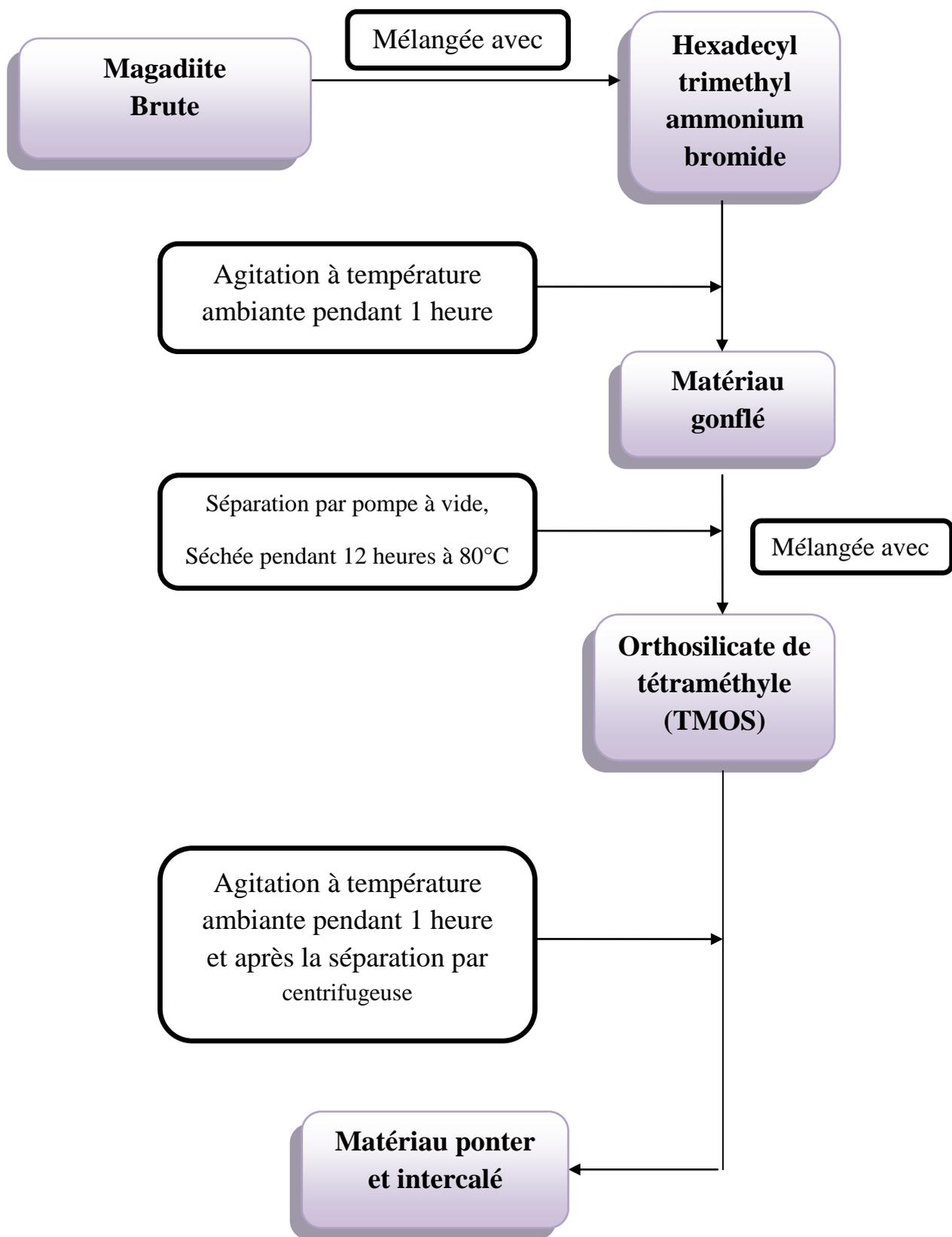


Figure N°19 - Procédure d'intercalation et pontage

3.4.2.3. Protocole de calcination et matière organique

Après le gonflement de magadiite et le pontage il faut calciner le matériau obtenu à 500°C pendant 8 heures puis mélanger avec une matière organique, la procédure de calcination selon le schéma suivant :

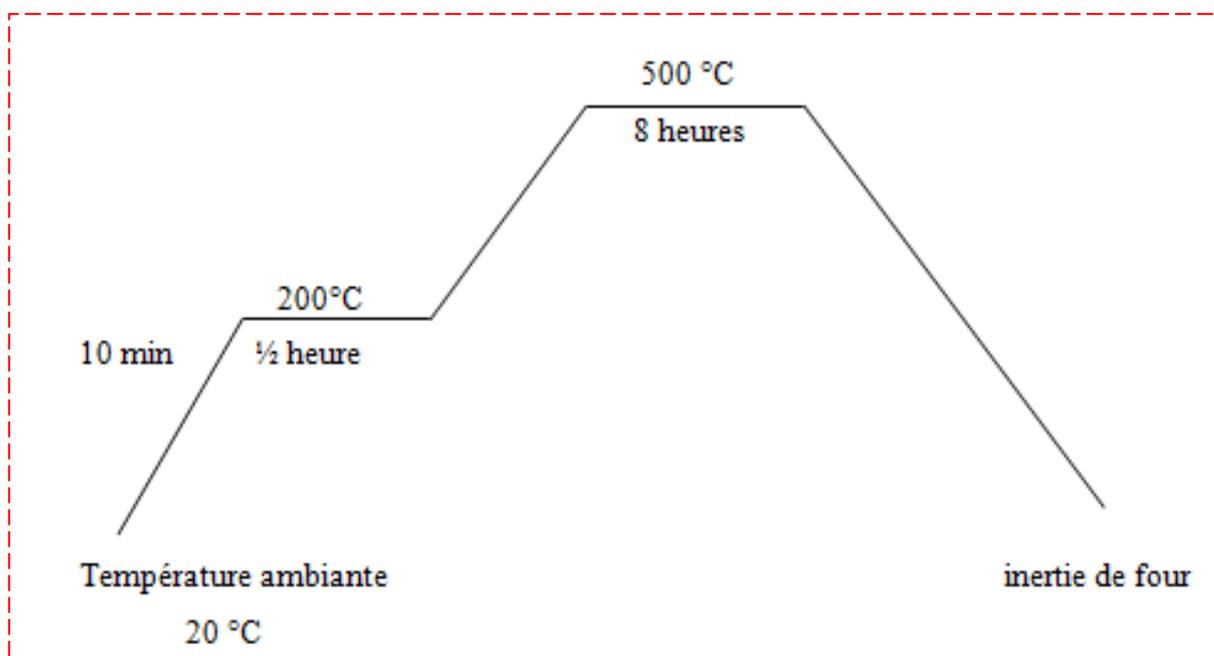


Figure N°20 - Profil de calcination

Après la calcination nous mélangeons la magadiite calciné avec une matière organique Comme le Thiourée ethoxy methyl dans ce cas.

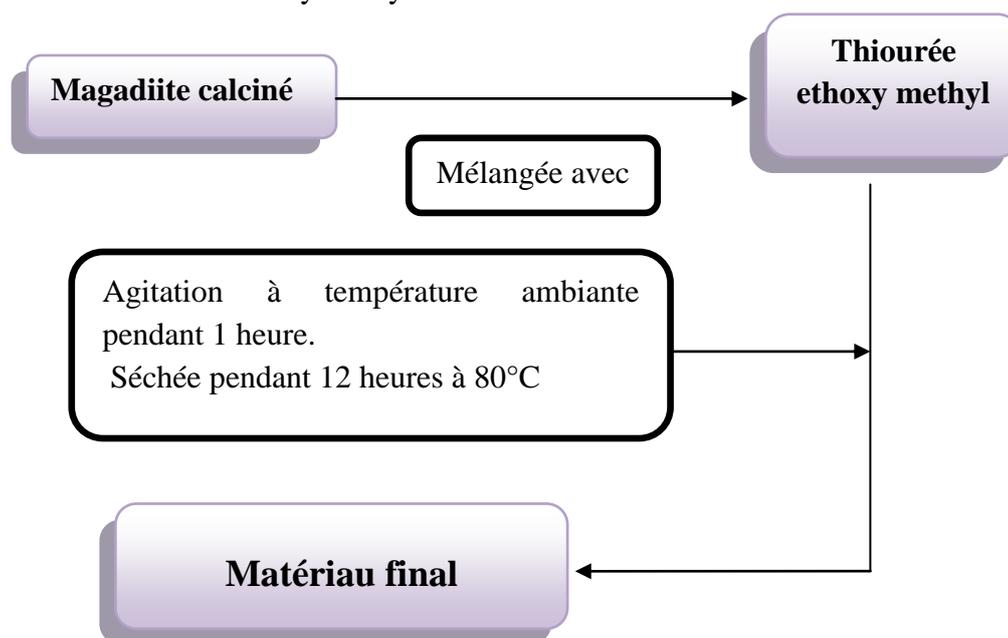


Figure N°21 - Procédure d'utilisation matière organique

3.5. Techniques de caractérisation

3.5.1. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par des longueurs d'onde allant de 0,1 à 10 Å. Toutefois, en cristallographie, ce sont surtout les rayons X de grande énergie, c'est-à-dire de courte longueur d'onde, qui sont utilisés (0,1 à 2,5 Å).

Les distances interatomiques caractéristiques des solides sont de l'ordre de l'angström. Une sonde électromagnétique pouvant servir à l'étude de la structure microscopique des solides doit absolument avoir une longueur d'onde du même ordre de grandeur, d'où l'utilisation des rayons X en cristallographie. Les cristaux sont des réseaux naturels, dont les intervalles entre plans réticulaires sont aussi du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X [103].

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique PHILIPS travaillant sur la radiation monochromatique K^a du plomb ($\lambda = 283.8$ Å) et comprenant un monochromateur arrière permettant d'éliminer la fluorescence du fer. Les fenêtres avant et arrière ont été fixées à 2 mm, plus une fente supplémentaire à l'arrière de 0.2 mm. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation 0.01°s^{-1} avec un pas de 0.01° et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 1 et 70° .

3.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est largement utilisée dans la caractérisation des morphologies des silicates lamellaires.

La préparation de l'échantillon consiste à déposer celui-ci sur un support recouvert d'une pastille de graphite à doubles faces adhésives. Celui-ci est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique afin de rendre la surface des cristallites conductrice.

L'appareil utilisé au laboratoire est un microscope PHILIPS XL30.

3.5.3. Spectroscopie UV-Visible

La Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une méthode d'analyse largement exploitée en analyse quantitative, depuis fort longtemps [104].

L'échantillon est mis dans une petite cellule creuse qui sera mise par la suite dans l'appareil sur la trajectoire du faisceau et après on mesure l'absorbance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde qui varie entre 200 et 600 nm.

Le domaine spectral UV-VIS est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- proche UV (185-400 nm).
- VISIBLE (400-700 nm).
- très proche infrarouge (700 -1100 nm).

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm [105].

3.5.4. Spectrophotométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique importante pour la caractérisation structurale et l'identification des espèces présentes à la surface des solides et le groupement fonctionnel.

Le rayonnement infra-rouge est moins énergétique que les rayonnements ultra-violets et visibles. Ses longueurs d'onde n'affectent pas la configuration électronique des atomes, mais elles peuvent être absorbées par les molécules. Si la fréquence du rayonnement IR concorde avec la fréquence naturelle de vibration de la molécule, la molécule absorbera le rayonnement.

Elle complète les résultats des analyses chimiques, des analyses thermiques et celle de la diffraction des rayons X. On étudie idéale pour confirmer la présence de groupement fonctionnels.

La spectroscopie utilisée est une spectroscopie infrarouge Perkin-Elmer 337.

3.5.5. L'analyse thermique ATD-TG

3.5.5.1. La thermogravimétrie (TG)

La TG est une méthode d'analyse qui permet de suivre les différences de masse d'un échantillon à étudier au cours de son chauffage. Ce qui permet de déterminer la teneur en eau du composé ainsi que la matière organique.

3.5.5.2. L'analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD (analyse thermique différentielle) est une technique physique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon étudié et un corps de référence soumis à la même loi d'échauffement, sous l'effet de la température, le changement de phase, la désorption ou de la composition ou de la décomposition des molécules présentes dans l'échantillon donnent lieu à des phénomènes thermiques (endothermique et/ou exothermique).

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température.

La combinaison ATD/TG permet de corrélérer les variations thermiques aux différentes pertes de masse.

3.5.6. Adsorption d'azote (B.E.T)

L'adsorption d'azote est une technique importante pour l'étude des composés poreux. Les isothermes obtenues peuvent être utilisées pour calculer les différentes caractéristiques de porosité par l'étude de:

- Surface spécifique
- Volume poreux total
- Forme des pores
- Distribution des rayons des pores ou de répartition de la surface et du volume poreux en fonction du rayon des pores.

Les pores sont classés par la plupart des auteurs, selon leurs diamètres r en :

- Macropores $r \geq 500 \text{ \AA}$.
- Mésopores $20 \text{ \AA} \leq r < 500 \text{ \AA}$.
- Micropores $r < 20 \text{ \AA}$.

Auquel il faut ajouter les ultramicropores de diamètres $r < 7 \text{ \AA}$.

De nombreuses méthodes de caractérisation des solides poreux et les équations qui en découlent sont utilisées. Il s'agit de :

- La méthode d'adsorption de gaz pour calculer la surface spécifique (équation **B.E.T** Brunauer- Emmet -Teller) pour calculer la surface spécifique.
- La méthode **B.J.H** (Barrett, Joyner et Halenda), pour évaluer la porosité, la répartition et la distribution des pores.
- La méthode **t** de De Boer pour étudier la microporosité.

La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des solides poreux, quels que soient les domaines d'application.

L'isotherme d'adsorption physique est calculée par l'équation linéaire de B.E.T :

$$\frac{P}{(P^{\circ}-P)V} = \frac{1}{C.VM} + \left[\frac{(C-1)}{C.VM} \right] \cdot \frac{P}{P^{\circ}} \quad (3.1)$$

- V_M est la capacité d'adsorption d'une monocouche d'azote en moles d'azote par grammes de solide ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{TPN}$) ;

-C est une constante de B.E.T reliée à l'enthalpie d'adsorption.

La surface spécifique de l'échantillon est calculée par l'équation :

$$S = V_M \cdot N \cdot S_M \quad (3.2)$$

Ou N est le nombre d'Avogadro, et S_M la surface moyenne occupée par une molécule d'azote.[105]

3.6. Les analyses physico-chimiques de rejet d'hôpital

Après la synthèse de magadiite nous avons suivi les informations d'eau usée à étudié, avant et après l'utilisation de notre matériau microporeux magadiite.

3.6.1. Les Paramètres physiques

3.6.1.1. L'Acidité (Potentiel hydrogène pH)

Le pH d'une solution est le logarithme ordinaire négatif de l'activité d'ions d'hydrogène. Le pH est en relation avec la concentration des ions hydrogène [H^+] présent dans l'eau ou les solutions [106].

Cette méthode s'applique à notre eau rejet dont la température est comprise entre 0 et 60°C. La zone de détermination de cette méthode s'étend de pH 2,00 à pH 10,00

✓ Appareillage

- ❖ PH – mètre ;
- ❖ Electrode ;
- ❖ Agitateur magnétique, barreaux magnétiques ;
- ❖ Bécher de 100 ml.

✓ Réactifs

- ❖ Eau distillée ;
- ❖ Solution tampon à pH 4,01 ($\pm 0,02$ à 25°C);

- ❖ Solution tampon à pH 7,00 ($\pm 0,02$ à 25°C) ;
- ❖ Solution tampon à pH 10,00($\pm 0,02$ à 25°C) ;
- ❖ Solution de KCl à 3 mol/l [106].

3.6.1.2. La Conductivité électrique

La conductivité électrique a été mesurée à l'aide d'un conductimètre et ramené à la température de 25°C.

La valeur de la conductivité est un paramètre cumulé pour la concentration en ions d'une solution mesurée, plus une solution contient de, sel, d'acide ou de base, plus sa conductivité est élevée. La conductivité électrique s'exprime généralement en micro siemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$) [107].

Cette méthode s'applique à notre eau rejet. La zone de détermination de cette méthode s'étend de 50 à 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

✓ Appareillage

- ❖ Conductimètre.
- ❖ Electrode de conductivité.
- ❖ Becher de 50 ml.
- ❖ Agitateur magnétique, barreaux magnétiques
- ❖ Matériel courant de laboratoire : pissette [107].

-Les solides totaux dissous (TDS)

TDS ou bien les solides totaux dissous sont constitués principalement de substances inorganiques dissoutes dans l'eau. Les principaux constituants des solides dissous sont les chlorures, les sulfates, les bicarbonates, le calcium, le magnésium et le sodium. TDS influent sur la conductivité alors sa valeur doit être mesurée, l'unité de TDS est **mg/l** [107].

-La salinité totale

La salinité est la quantité totale des résidus solides contenue dans l'eau. Il existe une relation entre la teneur de sel dissous d'une eau et sa conductivité.

Toute fois la minéralisation déterminée par pesse de l'extrait n'est pas rigoureusement identique à celle calculée à partir de conductivité, en % [107].

3.6.2. Les paramètres chimiques

Les paramètres à étudier sont les paramètres de pollutions (NH_4^+ , Fe^{2+} , NO_2^- , NO_3^{2-} , PO_4^{3-} , DCO, DBO) avec l'analyse des métaux lourds (Cd, Pb) par spectroscopie absorption atomique.

3.6.2.1. Détermination de l'Ammonium (NH_4^+)

L'ammonium est un gaz soluble dans l'eau mais suivant les conditions de pH il se transforme, soit en un composé non combiné, soit sous forme ionisée.

En plus, l'ammoniaque est favorable au développement de certaines bactéries qui à leur tour génèrent de mauvais goûts [108].

➤ **Appareillage**

- ❖ Spectrophotomètre UV-Visible ;
- ❖ Matériel courant de laboratoire : verrerie (fioles de 50ml et pipettes) ;
- ❖ Éprouvette graduée ;
- ❖ Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm de diamètre.
- ❖ H_2O distillé.

✓ **Réactifs**

➤ **Réactif I**

- ❖ Acide dichloroisocyanurique ;
- ❖ Hydroxyde de sodium (NaOH) ;
- ❖ H_2O distillée.

➤ **Réactif II (coloré)**

- ❖ Tri citrate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- ❖ Salicylate de sodium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaO}_3$;
- ❖ Nitropruciate de sodium ;
- ❖ H_2O distillée.

✓ **Mode opératoire**

- ❖ Prendre 40 ml d'eau usée à analyser.
- ❖ Ajouter 4 ml du réactif Coloré I.
- ❖ Ajouter 4 ml du réactif II dichlorosoyanurate de sodium
- ❖ ajuster à 50 ml avec H_2O distillée et attendre 1h.

L'apparition de la coloration verdâtre indique la présence de : NH_4^+ Effectuer la lecture à 655 nm [108].

3.6.2.2. Détermination des Nitrites (NO_2^-)

Les Nitrite peuvent être rencontrés dans l'eau, Mais à des doses Faibles. Les Nitrites proviennent soit d'une Oxydation incomplète de l'ammoniaque, la nitrification n'étant pas Conduite à son Terme, soit d'une réduction des nitrates Sous l'influence d'une Action dénitrifiant [109].

✓ Appareillage

- ❖ Spectrophotomètre UV-Visible ;
- ❖ Matériel courant de laboratoire : verrerie (fioles de 50ml et pipettes...) ;
- ❖ Éprouvette graduée.
- ❖ Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm de diamètre.

✓ Réactifs

- ❖ Sulfanilamide ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$) ;
- ❖ Acide phosphorique ;
- ❖ N-1-Naphtyle éthylène diamine dihydrochloride ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{C}_{12}\text{N}_2$) ;
- ❖ H_2O distillée.

✓ Mode opératoire

- ❖ Prendre 40 ml d'eau usée à analyser
- ❖ Ajouter 2 ml du réactif mixte.
- ❖ Complété à 50 ml par l'eau distillée.
- ❖ Attendre 20mn.

L'apparition de la coloration rose indique la présence des NO_2^- . Effectuer la lecture à 543 nm [109].

3.6.2.3. Détermination de des Nitrates (NO_3^-)

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosnylate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique.

✓ Appareillage

- ❖ Bain marie ;
- ❖ Spectrophotomètre U.V visible ;
- ❖ Balance analytique de laboratoire précision 0.1 μg ;

- ❖ Pipettes 20ml, 10ml, 2ml ;
- ❖ Éprouvette graduée ;
- ❖ Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm de diamètre.
- ❖ Matériel courant de laboratoire : (bêcher, pipette).

✓ **Réactifs**

- ❖ Solution de salicylate de sodium $C_7H_5NaO_3$ à 0.5 % (renouveler toutes les 24 h.) ;
- ❖ Solution de salicylate de sodium ;
- ❖ Solution d'hydroxyde de sodium 30 % ;
- ❖ Acide sulfurique H_2SO_4 concentré ;
- ❖ Tartrate double de sodium et de potassium ;
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH ;
- ❖ Tartrate de sodium et de potassium ;
- ❖ Eau distillée ;
- ❖ Nitrate de potassium anhydre ;
- ❖ Chloroforme.

✓ **Mode opératoire**

- ❖ Prendre 10 ml d'eau usée à analyser.
- ❖ Ajouter 2 à 3 gouttes de NaOH à 30 %.
- ❖ Ajouter 1 ml de salicylate de sodium.
- ❖ Evaporer à sec au bain marie ou à l'étuve 75 - 88° C.
- ❖ Laisser refroidir.
- ❖ Reprendre le résidu avec 2 ml H_2SO_4 et laisser reposer 10 mn.
- ❖ Ajouter 15 ml d'eau distillée.
- ❖ Ajouter 15 ml de tartrate double de sodium et de potassium puis passer au Spectromètre UV-Visible à la longueur d'onde de 415 nm [110].

3.6.2.4. Détermination des Phosphates (PO_4^{3-})

Les phosphates font partie des anions facilement fixés par le sol ; leur présence dans les eaux naturelles est liée à la nature des terrains traversés et à la décomposition de la matière organique [111].

✓ **Appareillage**

- ❖ Spectrophotomètre UV. Visible ;
- ❖ Matériel courant de laboratoire : verrerie (fioles et pipettes...) ;

- ❖ Éprouvette graduée ;
- ❖ Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm de diamètre.

✓ **Réactifs**

- ❖ Heptamolybdate d'ammonium $((\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ pH=5 à 6 ;
- ❖ Tartrate d'antimoine $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2)$;
- ❖ Acide sulfurique pur H_2SO_4 ;
- ❖ Acide ascorbique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$;
- ❖ Eau distillée.

✓ **Mode opératoire**

- ❖ 40 ml d'eau usée à analyser.
- ❖ 1 ml acide ascorbique.
- ❖ 2 ml du Molybdate d'acide.
- ❖ Attendre 20 mn le développement de la couleur bleue.

Effectuer la lecture à une longueur d'onde de 880 nm [111].

3.6.2.5. Détermination du Fer Fe^{+2}

Au niveau de la distribution, le fer provient le plus souvent de l'action de l'eau sur les canalisations. Le fer ne présente aucun inconvénient du point de vue physiologique, c'est un élément essentiel de la nutrition humaine.

Le dosage se fait par spectrométrie moléculaire: Après oxydation en milieu acide, le fer est réduit à l'état ferreux et dosé par spectrophotométrie en utilisant la coloration rouge donnée par les sels ferreux avec la Phénanthroline 1,10 [112].

✓ **Appareillage**

- ❖ Spectrophotomètre UV. Visible;
- ❖ Toute la verrerie et flacons de prélèvement doivent-êtré lavés à l'acide ;
- ❖ Chlorhydrique (HCl) à 1.12 g/ml ;
- ❖ Cuve photométrique, de parcours optique d'au moins 10 mm et convenant pour l'absorbance prévue de la solution d'essai ;
- ❖ Balance analytique de laboratoire ;
- ❖ Éprouvette graduée ;
- ❖ Fioles ;
- ❖ Pipettes.

✓ **Réactifs**

- ❖ Solution tampon acétate ;
- ❖ Chlorédrate d'hydroxylamine ;
- ❖ Solution de phénanthroline $C_{12}H_9Cl_2.H_2O$.

✓ **Mode opératoire**

- ❖ Prendre comme prise d'essai 50 ml d'eau usée à analyser.
- ❖ Transvaser la solution dans une fiole de 100 ml .
- ❖ Ajouter 1 ml de la solution chlorhydrate hydroxylamine et mélanger soigneusement.
- ❖ Ajouter 2 ml de tampon acétate pour obtenir un pH entre 3.5 et 5,5 .
- ❖ Ajouter 2 ml de la solution phénantroline.
- ❖ Conserver pendant 20 min à l'obscurité.
- ❖ Mesurer l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV VIS à 510 nm en utilisant une cuve de 50 mm [112].

3.6.2.6. Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La dégradation des matières organiques (d'hydrates de carbone, de matières protéiques, d'acides aminés, de lipides et autres substances de réserves) déversées dans les cours d'eau entraîne une consommation de l'oxygène dissout dans l'eau.

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, au travers de la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Ainsi, par la mesure de la DCO, on pourra évaluer la charge polluante d'une eau usée en matières organiques avant et après un traitement physique, chimique ou biologique [113].

✓ **Appareillage**

- ❖ Dispositif à reflux ;
- ❖ Ballons de 250 ml ;
- ❖ Pipette jaugée de 5 ml ;
- ❖ Burette de 25 ml ;
- ❖ Eprouvette de 10 ml et de 20 ml ;
- ❖ Rampe chauffante ;
- ❖ Agitateur magnétique.
- ❖ Erlenmeyer
- ❖ Matériel courant de laboratoire : (pissette..).

✓ Réactifs

- ❖ Acide sulfurique concentré $d = 1,83 \text{ g/l}$ (H_2SO_4) ;
- ❖ Acide sulfurique dilué 4 M ;
- ❖ Solution de sulfate d'argent dans l'acide sulfurique concentré (Ag_2SO_4) ;
- ❖ Solution de sulfate de fer d'ammonium environ 0,12 M ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$) ;
- ❖ Sulfate de mercure en cristaux (HgSO_4) ;
- ❖ Solution de dichromate de potassium 0,04 M ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ;
- ❖ Solution de ferroïne ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6\text{O}_4\text{S}$).
- ❖ H_2O distillée.

✓ Mode opératoire

Homogénéiser l'échantillon si besoin est et introduire dans l'ordre, dans un ballon de 250 ml :

- ❖ 10 ml d'eau usée à analyser à l'aide de l'éprouvette;
- ❖ Rincer l'éprouvette d'un jet de pissette d'eau distillée, transvaser les eaux de lavage dans le ballon;
- ❖ Quelques billes de verre ou équivalent ;
- ❖ Une pincée de sulfate mercurique, environ 0.4 g;
- ❖ 5 ml de dichromate à la pipette;
- ❖ 15 ml d'acide sulfurique concentré ;
- ❖ Porter à ébullition sous reflux pendant 2 h ; l'ébullition doit être régulière, sans soubresauts ni excès ;
- ❖ Laisser refroidir le ballon ;
- ❖ Entraîner au fond du ballon, par un jet de pissette, les dépôts qui se sont formés sur la paroi interne ;
- ❖ Retirer le ballon du dispositif de chauffage et du réfrigérant ;
- ❖ Compléter à environ 75 ml avec de l'eau distillée et laisser refroidir à la température ambiante ;
- ❖ Transvaser le contenu du ballon dans un erlenmeyer de 250 ml ;
- ❖ Introduire quelques gouttes de ferroïne dans l'erlenmeyer ;
- ❖ Titrer par la solution ferreuse jusqu'à ce que la coloration bleu vert passe au brun rouge.

✓ **Expression des résultats**

La DCO exprimée en mg/l est donnée par la formule :

$$DCO \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{800.N1.(VB-Ve)}{V_0} \quad (3.3)$$

Avec :

-V_B : volume de solution ferreuse utilisé pour l'essai à blanc ;

-Ve : volume de solution ferreuse utilisé pour l'échantillon ;

-V₀ : volume de la prise d'essai ;

-N1 : normalité de la solution ferreuse [113].

3.6.2.7. Détermination de la Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène (DBO) est une expression pour indiquer la quantité d'oxygène qui est utilisée pour la destruction de matières organiques décomposables par des processus biochimiques. La détermination de la DBO sert à évaluer la concentration des polluants organiques dans les eaux usées, c'est-à-dire à mesurer le rendement.

La mesure de la DBO₅ est faite selon la méthode manométrique basée sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil. Un volume d'échantillon est placé dans des flacons à bouchon rodé [113].

✓ **Appareillage**

- ❖ Appareil de DBO ou bien incubateur ;
- ❖ bouteille d'incubation ;
- ❖ Éprouvette graduée ;
- ❖ pipette;
- ❖ Barreau magnétique.
- ❖ Matériel courant de laboratoire : (pissette..).

✓ **Réactifs**

- ❖ Acide Nitrique (HNO₃) ;
- ❖ Hydroxyde de sodium NaOH ;
- ❖ H₂O distillée.

✓ **Mode opératoire:**

- ❖ 250 ml d'échantillon est versée dans chaque bouteilles d'incubation ;
- ❖ Introduire l'agitateur magnétique dans chaque bouteille ;
- ❖ Ajouter des gouttes de l'acide nitrique ;
- ❖ Mettre 2 pastilles d'hydroxyde de potassium dans chaque bouchon intérieur (noir) ;
- ❖ Visser sans fermer hermétiquement le bouchon ;
- ❖ Mettre sur le système d'agitation à 20 °C ;
- ❖ Laisser s'établir l'équilibre pendant 30 mn et fermer hermétiquement le bouchon ;
- ❖ Relever les valeurs après 5 jours.

La mesure de quantité désirée au niveau de tableau ci après (voir annexe n°2) avec le ballon jaugé de trop-plein et verser dans la bouteille propre.

✓ **Expression des résultats**

La relation suivante permet de calculer la valeur de la DBO en mg O₂ /l

$$DBO_5 = \frac{((P_0 - P_5) - (K_0 - K_5)) * V}{E} \quad (3.4)$$

Avec :

- P₀ : concentration d'O₂ dans la dilution au début de l'essai;
- P₅ : concentration d'O₂ dans la dilution à la fin de l'essai (après 5 jours);
- K₀ : concentration d'O₂ dans l'eau de dilution au début de l'essai ;
- K₅ : concentration d'O₂ dans l'eau de dilution à la fin de l'essai (après 5 jours);
- V : volume du flacon ;
- E : prise d'essai [113].

3.7. Dosage des métaux lourds par la spectroscopie d'absorption atomique

3.7.1. Préparation de l'échantillon

L'eau de l'hôpital est chargée en matières organiques ce qui rend la minéralisation de l'échantillon une étape importante avant l'analyse. Pour le traitement de chaque échantillon, il ya types de minéralisation A₁, A₂ et A₃ par digestion acide. Mais nous, nous avons utilisé la troisième méthode A₃ (étape de acide nitrique).

La mesure des concentrations en métaux dans chaque échantillon est réalisée par spectroscopie d'absorption atomique.

✓ **Appareillage**

- ❖ Plaque chauffante ;
- ❖ Fioles jaugées ;
- ❖ Micropipettes réglable, de capacité 1 ml ;
- ❖ Béchers ;
- ❖ Éprouvette graduée ;
- ❖ Dispositif de filtration à membranes de porosité 0,45 µm ;
- ❖ Pompe à vide ;
- ❖ Etuve ;
- ❖ Matériel courant de laboratoire : (pissette..).

✓ **Réactifs**

- ❖ Solution acide Nitrique 65% (HNO₃) ;
- ❖ Solution d'acide Sulfurique (H₂SO₄) ;
- ❖ Solution d'acide Chlorhydrique 37% (HCl) ;
- ❖ Peroxyde d'hydrogène 32 % (H₂O₂) ;
- ❖ Eau bi distillée ;
- ❖ Eau distillée.

3.7.2. Préparation de verrerie et de plastique

Toute la verrerie du laboratoire est lavée au détergeant ensuite rincé par l'eau pur puis immergée dans l'acide Nitrique 10% pendant 24h suivi d'un rinçage à l'eau ultra pure et sécher à l'aide d'une étuve avant utilisation [114].

NB : Aucun plastique de couleur ne devrait être utilisé.

3.7.3. Mode de prétraitement d'échantillons

La minéralisation s'impose dans la majorité des cas pour les eaux résiduaires fortement polluées. Cette étape de digestion essentielle limite les interférences liées aux matières organiques. Elle peut être réalisée par voie sèche ou par voie humide. Cette dernière, en utilisant un milieu acide, la digestion par des acides seuls ou en mélange (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) en présence ou non d'un agent oxydant comme l'eau oxygénée.

Il ya différentes méthodes de préparation, nous avons utilisée la méthode A_3 pour le dosage des métaux lourds ciblé dans l'eau d'hôpital. Les méthodes sont:

3.7.3.1. Méthode A_1

Acidifier l'échantillon dès que possible après l'échantillonnage en ajoutant 1 ml d'acide Nitrique (65%) par litre d'échantillon. Si nécessaire, rajouter de l'acide pour assurer un pH inférieur à 2. Homogénéiser l'échantillon, par exemple, en le secouant énergiquement. Introduire 100 ml de l'échantillon homogénéisé dans un bécher de 250 ml. Ajouter 1 ml d'acide Nitrique (65%) et 1 ml de peroxyde d'hydrogène (32%). Chauffer le bécher sur une plaque chauffante afin de concentrer le mélange, jusqu'à environ 0,5 ml. Il est essentiel que l'échantillon ne soit pas réduit à sec.

En cas d'importante contamination organique de l'échantillon d'eau, du peroxyde D'hydrogène est ajouté avec précaution. Le résidu est dissout dans 1 ml d'acide Nitrique (65%) et un peu d'eau ultra pure. L'ensemble est Transféré dans une fiole jaugée de 100 ml puis complété au volume avec de l'eau ultra pure [114].

3.7.3.2. Méthode A_2

Ajouter 5 ml d'acide Chlorhydrique (37%) par prise d'essai de 100ml. Chauffer à l'aide d'une plaque chauffante jusqu'à réduction du volume entre 15 et 20 ml. Veiller à éviter toute ébullition de l'échantillon.

Laisser refroidir, Laver le filtre plusieurs fois avec l'acide Nitrique 1% et filtrer l'échantillon de façon à retenir sur le filtre les matériaux insoluble susceptible de boucher le nébuliseur.

Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.

Laver le filtre plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, Puis continuer le volume jusqu'à 100 ml [115].

3.7.3.3. Méthode A₃

Ajouter 5 ml d'acide Sulfurique par prise d'essai de 100 ml. Chauffer à l'aide d'une plaque chauffante jusqu'à réduction du volume entre 15 et 20 ml. Veiller à éviter toute ébullition de l'échantillon.

Laisser refroidir, laver le filtre plusieurs fois avec l'acide Nitrique 1% et filtrer l'échantillon de façon à retenir sur le filtre les matériaux insolubles susceptibles de boucher le nébuliseur. Recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.

Laver le filtre plusieurs fois avec de l'eau ultra pure, Puis continuer le volume jusqu'à 100 ml [115].

3.7.4. Détermination des métaux lourds par spectroscopie atomique (Cd, Pb)

➤ Principe

Le principe consiste à aspirer l'échantillon sous forme liquide dans une flamme à une température de l'ordre de 1 700 à 2 550 °C, de sorte qu'il se forme une vapeur atomique (atomes neutres, libres et à l'état fondamental). On irradie cette vapeur avec une lampe spectrale à cathode creuse. Ces lampes émettent des raies de transition des atomes recherchés.

Seuls les atomes recherchés absorbent la radiation excitatrice. Ce qui nous permet de lier l'absorption lumineuse à la concentration des atomes étudiées. Cependant il y a toujours une absorption non spécifique si minime soit-elle. Cette dernière est significativement diminuée par l'emploi d'une lampe au Deutérium (correcteur de bruit de fond). [99]

L'analyse des métaux lourds dans l'eau de l'hôpital sidi abaz réalisé dans des bonnes conditions spectrales et avec des bonnes courbes d'étalonnages afin de mieux interpréter les résultats obtenus.

La spectroscopie utilisée est un (Perkin-Elmer AA800 Analyst Atomic Absorption Spectrometers, double-beam échelle optical system), programmé par un ordinateur et comprend :

- Une source d'émission primaire : une tourelle qui peut contenir six lampes pour un dosage successif ;
- Une source d'atomisation constituant la cellule d'absorption (aspirateur d'échantillon, nébuliseur, une flamme) ;
- Un sélecteur de radiations : monochromateur ;
- Un four à graphite à injection et dilution intelligente avec correcteur par effet Zeeman ;

- Le gaz vecteur utilisé est argon Ar.

Les analyses de métaux lourds effectués au niveau de laboratoire ADE d'Alger.

Les conditions opératoires du spectromètre sont présentées dans le tableau ci après

Tableau N°11: Conditions expérimentales pour le dosage des ions métalliques par SAA

Les éléments et les paramètres	Cd	Pb
Longueur d'onde (nm)	228,8	217,0
Fente (nm)	0,5	0,5
Flamme	Air-acétylène	Air-acétylène
Type	Stœchiométrique	Stœchiométrique
Volume prélevées (ml)	300	300
Temps de lecture en (S)	4,0	4,0

3.8. Conclusion

La partie plus importante dans ce chapitre est la préparation de magadiite, nous avons vu comment préparer ce matériau et la caractérisation techniques avec les paramètres utilisées pour le traitement de nos échantillons comme les paramètres de pollutions . Pour cela, nous avons testé des techniques de valorisation validées auxquelles ,nous avons ajouté des modifications afin de tester plusieurs paramètres. Ainsi que nous avons vu le dosage des métaux lourds par spectroscopie d'absorption atomique, donc le chapitre suivant pour l'interprétation des résultats d'analyses et discussions.



Chapitre 04
Résultats et Discussions



4.1. Introduction

Dans ce chapitre sera consacré pour l'interprétation des résultats de caractérisations techniques de ce matériau synthétique qui est magadiite afin de déterminer son efficacité, avec les résultats des analyses physico-chimiques des échantillons d'eau usée prélevés au niveau de l'hôpital sidi abbaz wilaya de Ghardaïa avant et après l'utilisation de matériau microporeux (magadiite).

L'utilisation de magadiite c'est une nouvelle étude ou bien techniques, l'objectif de cette étude est l'élimination des éléments contaminant l'eau chargée en métaux lourds et les caractéristiques physico-chimiques des eaux usée.

L'interprétation des résultats obtenus sera présenté sous forme des diagrammes, les diagrammes illustres en comparant avec les paramètres utilisé dans cette étude et avec les normes internationales (la norme est représentée par un chiffre qui fixe une limite supérieure à ne pas dépassée ou une limite inferieur à respecter (voir l'annexe n°3)).

4.2. Résultats et discussions des analyses effectuées

4.2.1. Techniques de caractérisation de magadiite

4.2.1.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Le matériau synthétisé est caractérisé par plusieurs techniques d'analyses. La Figure N°22 représente le diffractogramme de rayons X de la magadiite-Na synthétisée.

Nous notons plusieurs réflexions 001 correspondant à une périodicité d_{001} de 15.6 Å, on remarque la présence des principaux pics. Un tel diffractogramme est caractéristique de la magadiite-Na et est en accord avec les travaux de Brindley et la carte ICDD n°42-1350.

Cette analyse effectuée au niveau l'université de Laghouat.

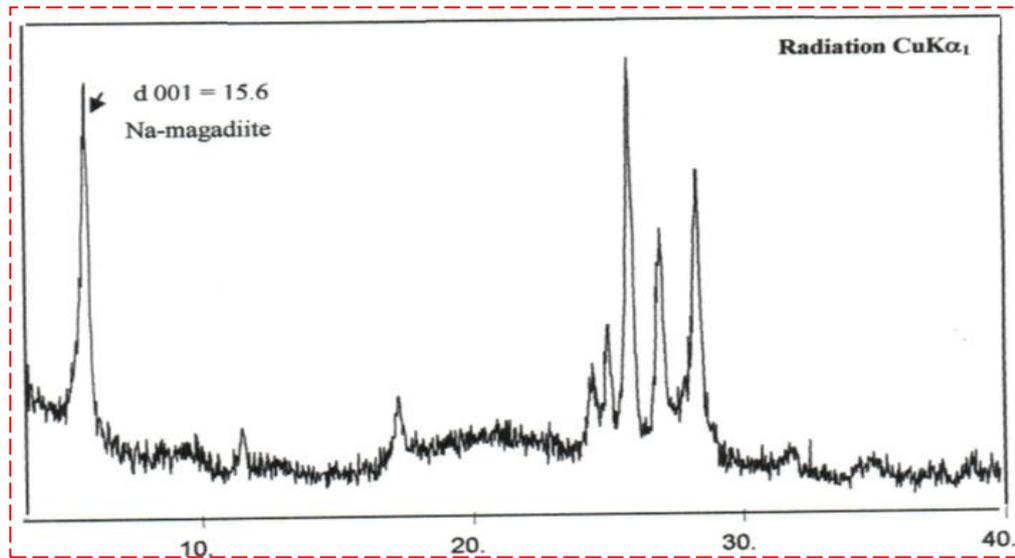


Figure N°22 - Diffractogramme de rayons X de la magadiite-Na synthétisée

4.2.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre infrarouge de la magadiite-Na est donné par la Figure N°23, a été effectué entre 2.5 et 3.5 microns à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 337 sur échantillon broyé et après pastillage au KBr.

Entre 3700 et 3300 cm^{-1} , on observe la bande de vibration des groupes hydroxydes avec deux composantes à 3650 et 3450 cm^{-1} . Le signal à 3650 cm^{-1} associé aux vibrations de groupements OH^- libres des groupements Si-OH , une large bande de vibration à 3450 cm^{-1} attribuée aux groupements OH formant des liaisons hydrogènes ou bien à des groupements OH de l'eau .

Un autre signal est observé à environ 1650 cm^{-1} indiquant la bande de déformation de l'eau, commune à tous les minéraux hydrates .Les bandes situées à environ 1070 et 450 sont associées à l'étirement symétrique Si-O et celles à 463 cm^{-1} au cisaillement.

Cette analyse effectuée au niveau l'université de Saïda.

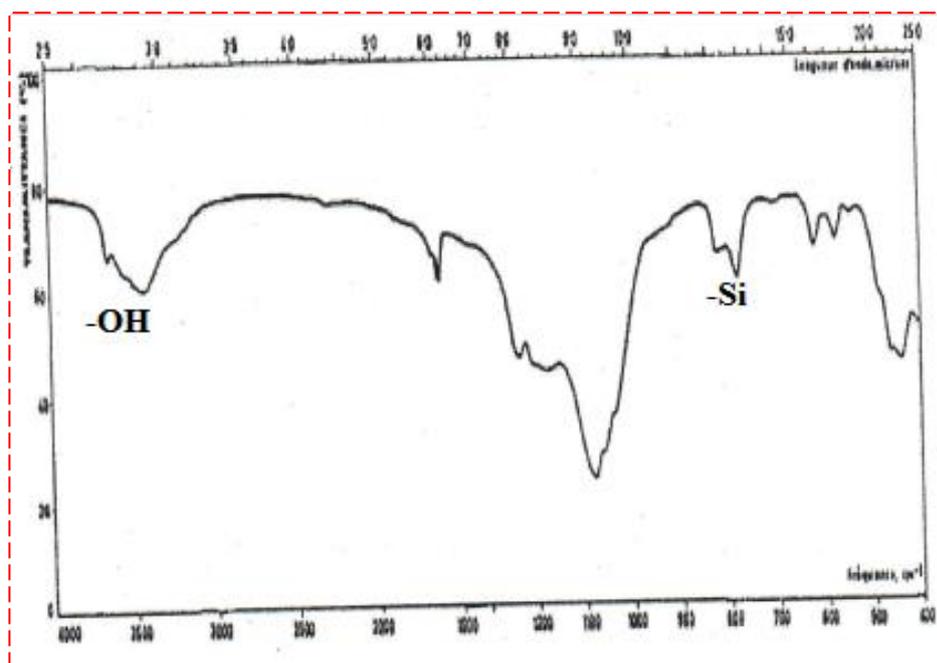


Figure N°23 - Spectre infrarouge de la magadiite-Na synthétisée

4.2.1.3 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la magadiite-Na synthétisée est présentée par la Figure N°24. Les cristaux de la magadiite- Na se présentent sous forme d'agrégats ayant une morphologie sphérique. Les sphères ont un diamètre moyen d'environ 5 μm et sont constituées de pétales minces qui leur donnent un aspect « rose de sables ».

Cette analyse effectuée au niveau l'université d'Oran.

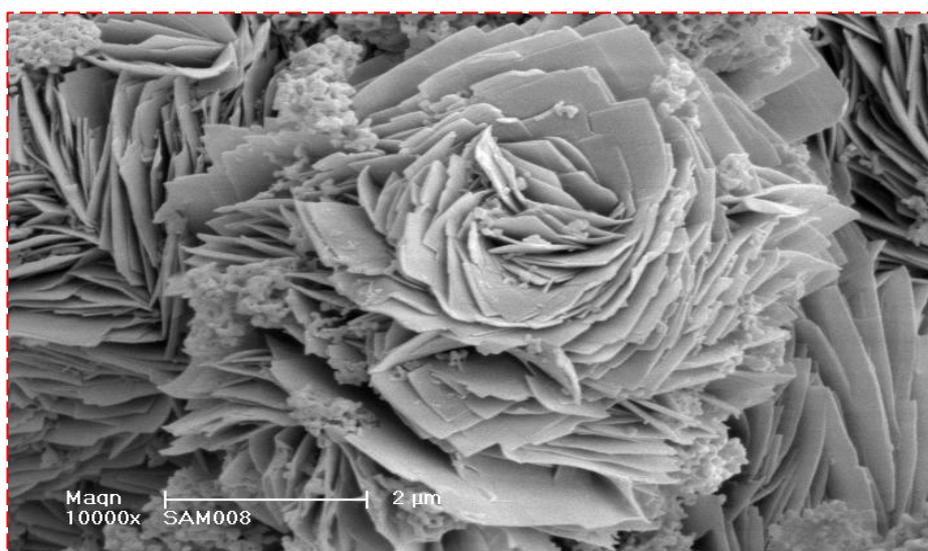


Figure N°24 - Microscopie électronique à balayage de la magadiite-Na synthétisée

4.2.2. Les analyses physico-chimiques de rejet

4.2.2.1. Potentiel hydrogène (pH)

Le paramètre pH doit être compris entre : 6,5 et 8,5, soit avec les normes algériennes ou internationale.

Le graphique de pH, établi pour les 3 échantillons analysés au niveau de laboratoire, l'échantillon B est le rejet brut prélevé de l'hôpital, et M₁, M₂ respectivement c'est l'échantillon après l'utilisation de magadiite avant et après calcination, et N c'est la norme internationale.

Les résultats de notre analyse indiquent que la variation du pH est légèrement faible comme nous remarquons les valeurs de pH ainsi sont comprises entre 7,45 et 7,61. Le brut a été 7,45 et est devenu 7,61 après l'utilisation de notre matériau.

Selon ces résultats on peut conclure que le pH varie faiblement dans la fourchette de valeurs admise par les normes de rejet (6.5-8.5) après l'utilisation de magadiite.

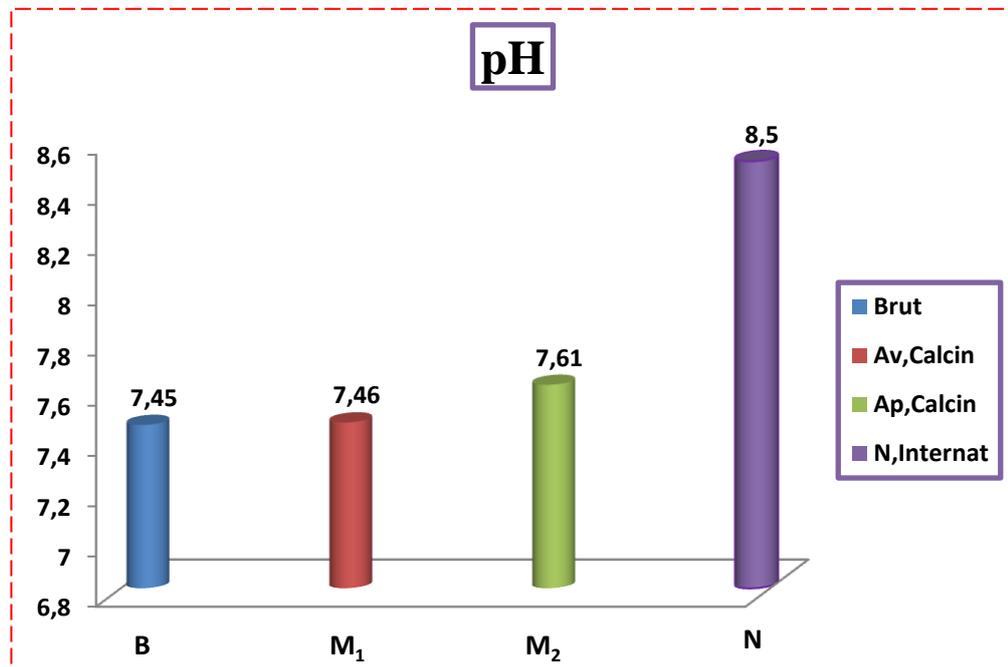


Figure N°25 -Évaluation de pH des rejets à l'hôpital par rapport à la norme internationale avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.2. Conductivité électrique (CE)

La mesure de la conductivité nous informe sur la qualité des sels dissous dans l'eau. Comme nous le montre la figure N°26, les valeurs de la conductivité électrique de rejet prélevée à partir de l'hôpital ne sont pas conformes à la norme internationale, la valeur de conductivité de rejet brut dépassé la valeur limite de norme, Il y a aussi une augmentation après l'addition de magadiite, soit magadiite avant ou après calcination.

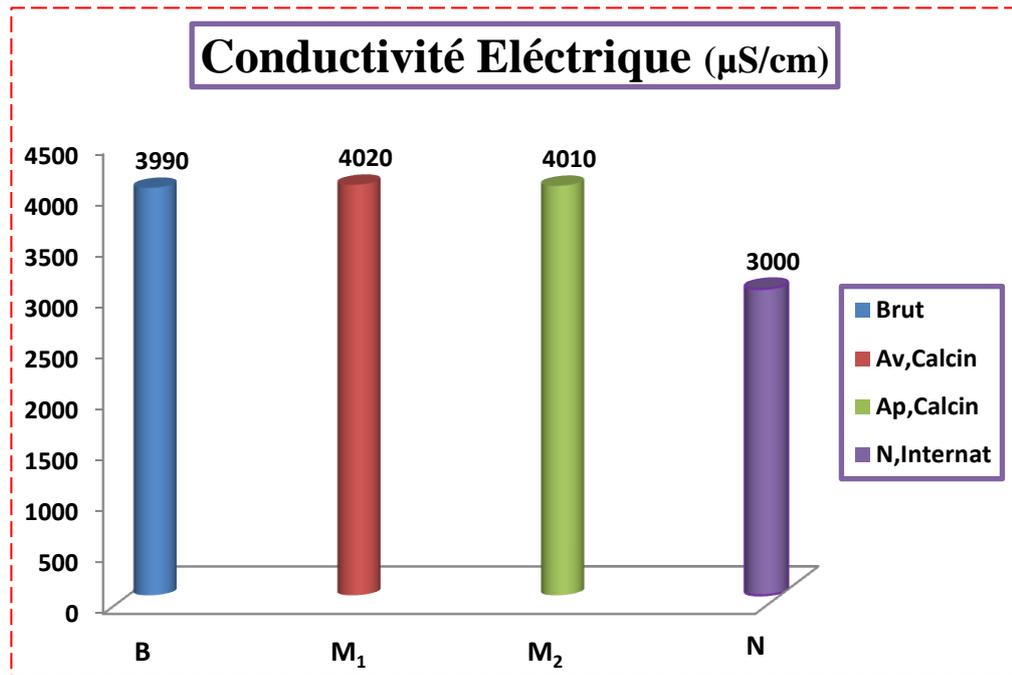


Figure N°26 -Évaluation de CE des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.3. Salinité totale

La salinité désigne la quantité de sels dissous dans l'eau. Le graphique de salinité montre une valeur fixe de notre rejet soit avant ou après l'utilisation de notre matériau synthétisée magadiite on peut expliquée ça par notre matériau aucun sels, avec aucune norme pour utiliser comme une référence.

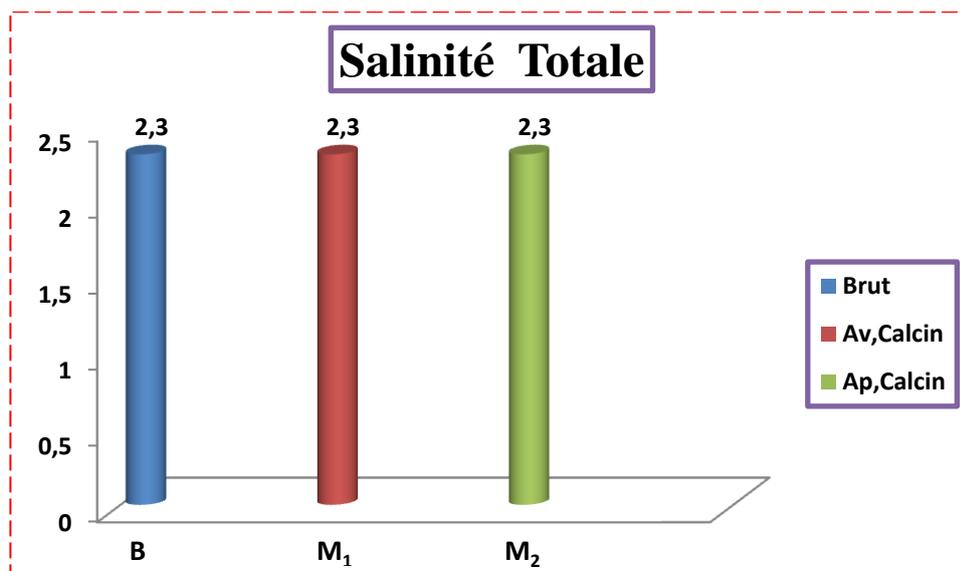


Figure N°27 -Évaluation de Salinité totale des rejets à l'hôpital avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.4. Ammonium (NH₄⁺)

Le graphique de NH₄⁺, montre que l'échantillon B de rejet dépasse la valeur de norme, mais après l'utilisation de notre matériau, il a semblé diminuer, comme le montre la figure N°28, le magadiite peut être adsorbé les cations d'ammonium, la meilleur valeur est observée pour le matériau intercalée par la molécule organique ca due a l'augmentation de la surface spécifique

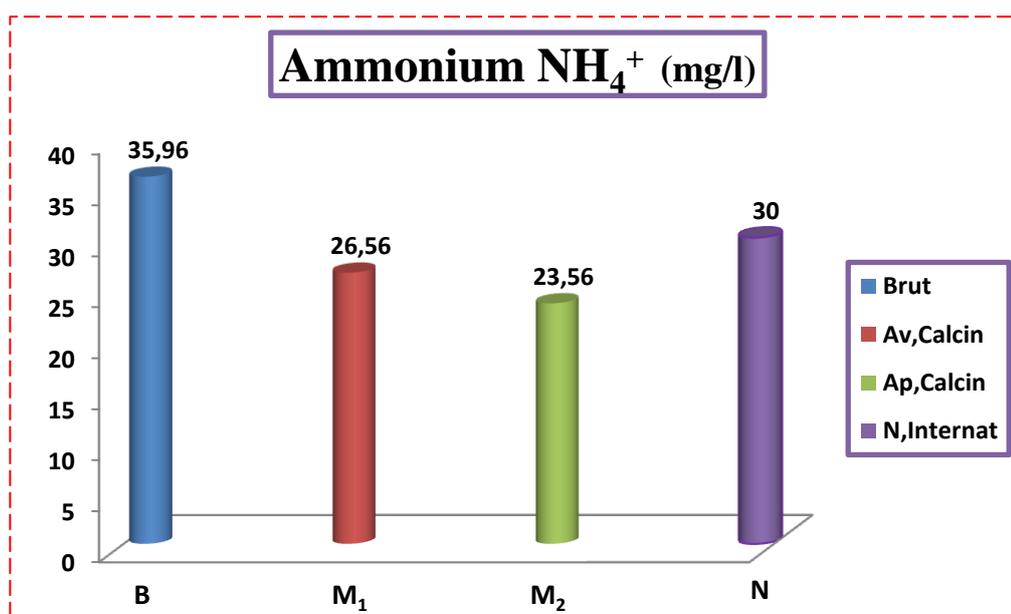


Figure N°28 -Évaluation de NH₄⁺ des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.5. Nitrate (NO_3^-)

Le graphique de NO_3^- , montre que les ions de NO_3^- il adsorbée par la magadiite, c'est ce que nous observons à travers la diminution des valeurs dans la figure N°29.

La valeur maximale des ions nitrate NO_3^- trouvé avant l'utilisation de magadiite alors que la valeur minimale lorsque nous utilisons le magadiite calciné comme le montre le graphique, la meilleur valeur est observée pour le matériau intercalée par la molécule organique ça est due à l'augmentation de la surface spécifique.

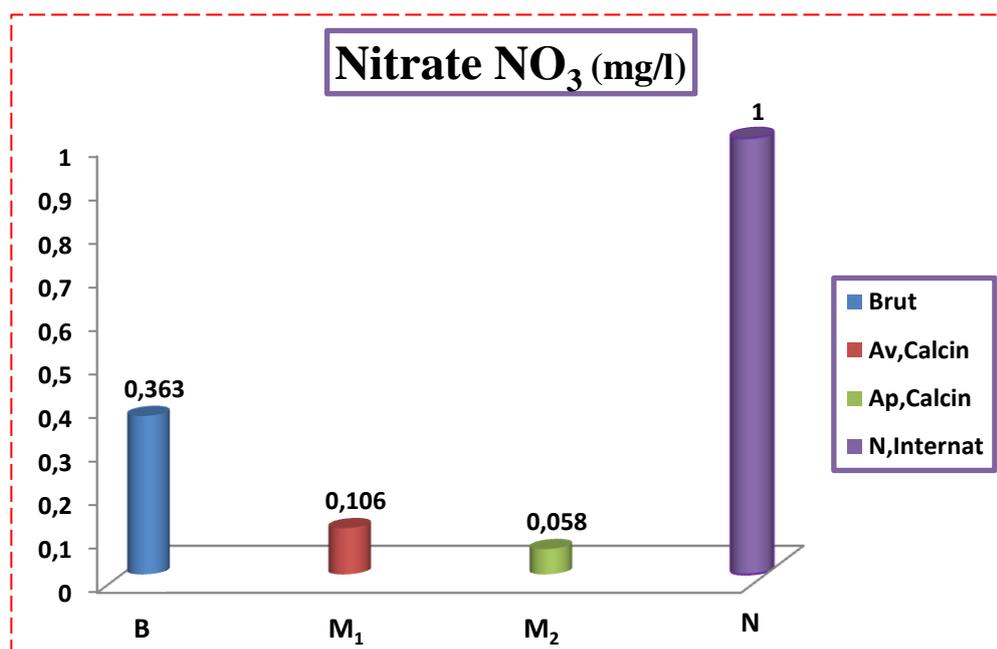


Figure N°29 -Évaluation de NO_3^- des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.6. Nitrite (NO_2^-)

La teneur en nitrites est relativement très faible par rapport aux normes internationale, le graphique de NO_2^- montre que les ions de NO_2^- sont adsorbé par le magadiite, c'est ce que nous observons une décroissance visible des valeurs dans le la figure N°30.

La valeur maximale des ions nitrate NO_2^- trouvé avant l'utilisation de magadiite alors que la valeur minimale lorsque nous utilisons le magadiite calciné, même chose que les nitrates. La meilleur valeur est observée pour le matériau intercalée par la molécule organique ça est due à l'augmentation de la surface spécifique.

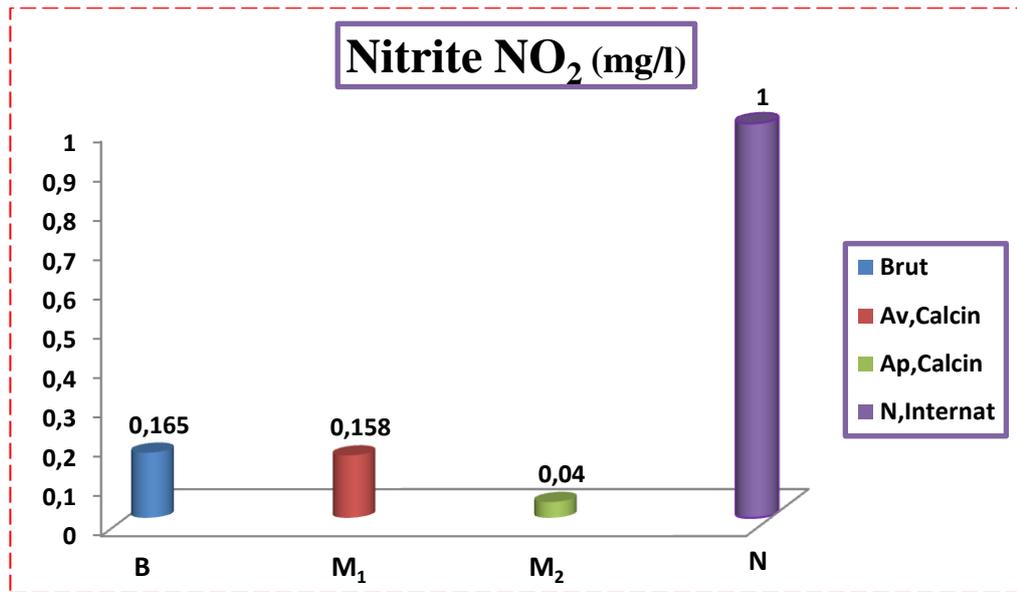


Figure N°30 -Évaluation de NO₂⁻ des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.7. Le Fer (Fe²⁺)

Pour notre rejet on a observée la valeur des cations Fe²⁺ égal à 1.05 mg/l, cette valeur est diminuée jusqu'a 0.9 mg/l. Ça peut être explique par l'augmentation de la surface spécifique et l'accessibilité de notre polluants avec les micropores.

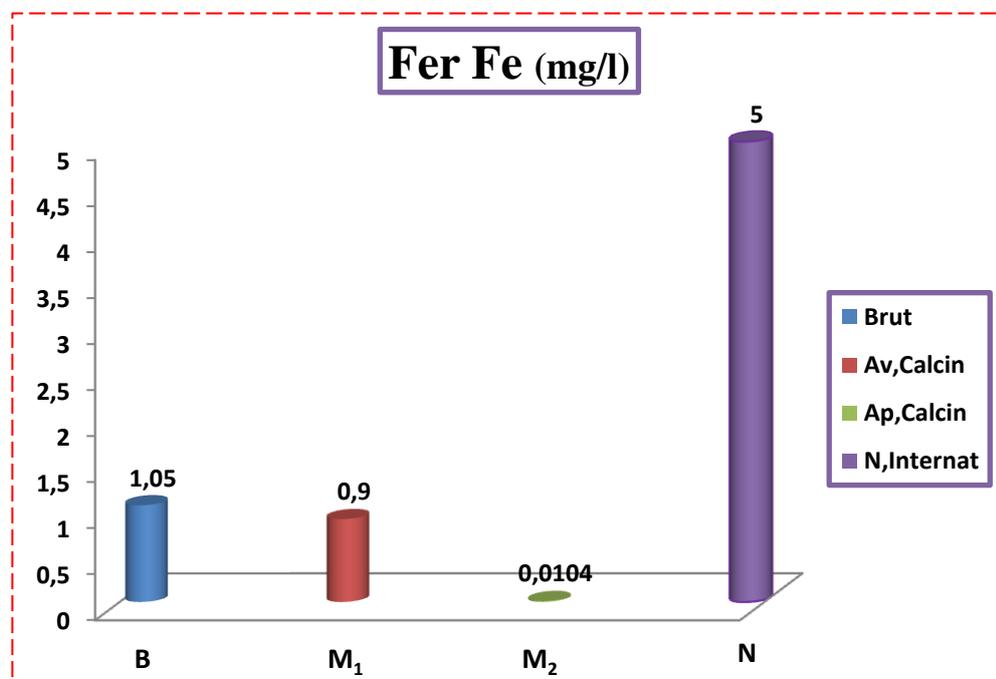


Figure N°31 -Évaluation de Fe des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.8. Le Plomb (Pb)

La Figure N°32 montre que l'adsorption de plomb par magadiite, les ions de Pb est adsorbée, nous avons remarqué qu'il ya une diminution de la valeur de plomb, donc il ya une extraction parce que le brut à été 0.387 et devenue 0.198 avec magadiite avant calcination, la meilleur valeur est observée pour le matériau intercalée par la molécule organique ça est due à l'augmentation de la surface spécifique.

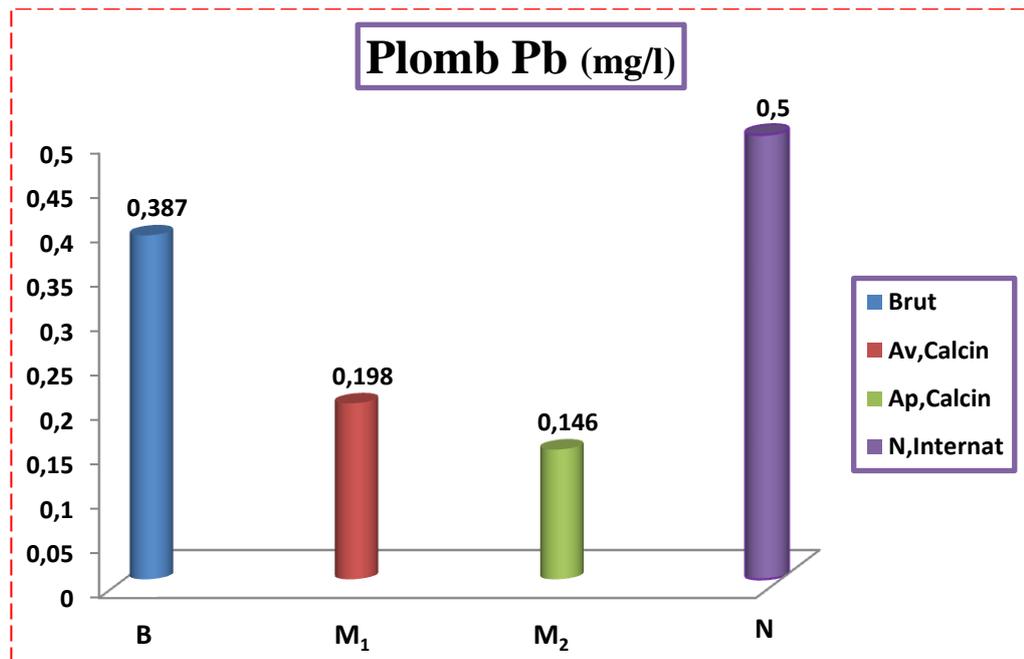


Figure N°32 -Évaluation de Pb des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.9. Le Cadmium (Cd)

Le graphique de cadmium montre que les ions de Cd sont adsorbés par la magadiite, c'est ce que nous observons à travers la diminution des valeurs dans la figure N°33.

On constate que la valeur de brut de rejet dépasse la norme limitée. La valeur maximale des ions cadmium Cd est trouvé après l'utilisation de magadiite alors que la valeur minimale lorsque nous utilisons la magadiite calciné montrée dans le graphique, la meilleure valeur est observée pour le matériau intercalée par la molécule organique ca due à l'augmentation de la surface spécifique. La magadiite permet d'obtenir une meilleure capacité d'adsorption, parce que dans ce cas il ya une sélectivité par rapport le plomb,

l'extraction du cadmium était supérieure à l'extraction de plomb, la seule explication est la présence de sélectivité dans le processus adsorption.

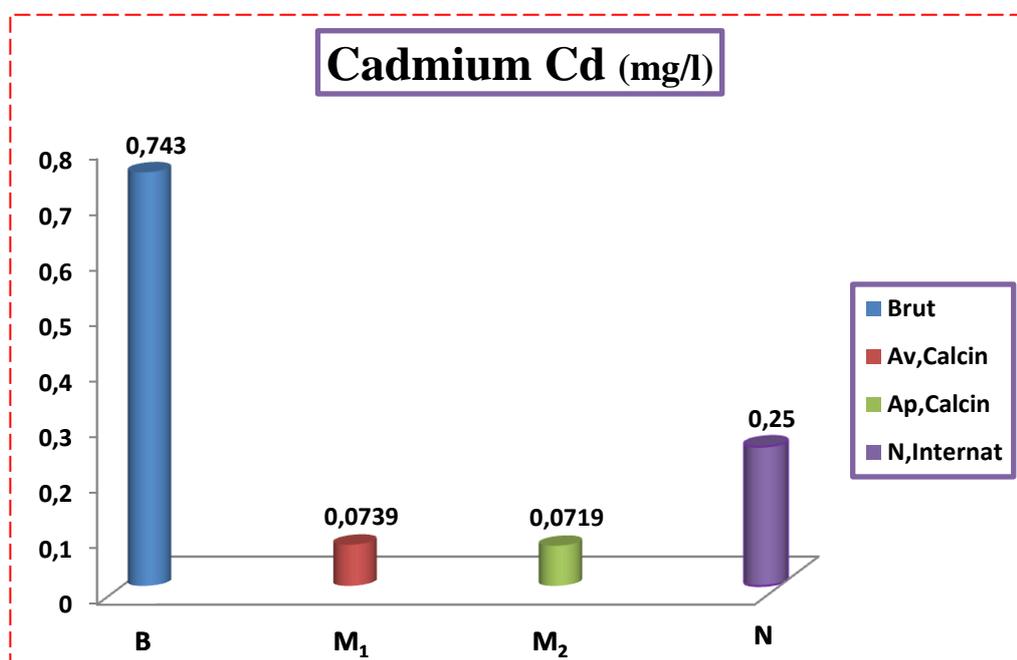


Figure N°33 -Évaluation de Cd des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.10. Ortho-Phosphate (PO_4^{3-})

La valeur limite (norme internationale) de PO_4^{3-} est 10 mg/l.

Les teneurs en Ortho-phosphate et le phosphate sont tous nul soit avant ou après traitement, rappellent que la valeur limite (norme internationale) de phosphate est 50 mg/l.

4.2.2.11. Demande chimique en oxygène (DCO)

D'après le graphique ci-dessous, on constate que la valeur de la DCO de rejet dépasse la norme limitée à 1000 mg/l pour l'échantillon brut et magadiite avant calcination. La valeur minimale atteinte est de 992.32 mg/l alors que la valeur maximale atteinte est de 1168 mg/l. la diminution montre l'existence des réactions chimiques.

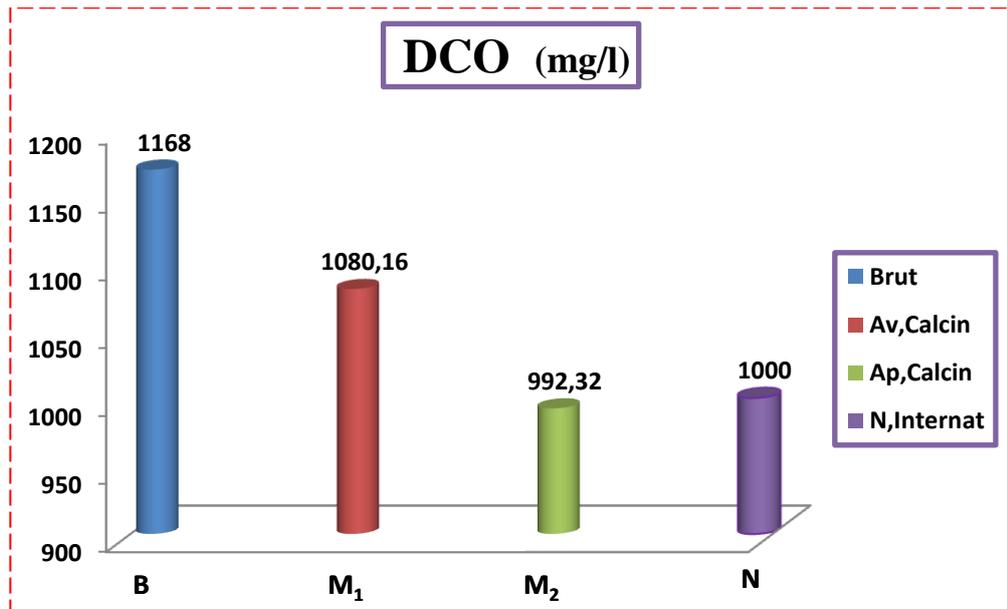


Figure N°34 -Évaluation de DCO des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.2.2.12. Demande biochimique en oxygène (DBO₅)

Les valeurs obtenues présentent des teneurs en DBO₅ variant entre 420 et 130 mg/l avant traitement et après traitement par la magadiite, les valeurs enregistrées en DBO₅ répondent à la norme requise (500 mg/l). La valeur minimale notée est de 130 mg/l par magadiite après calcination alors que la valeur maximale atteinte est de 420 mg/l dans le brut. la diminution montre l'existence des réactions biochimiques.

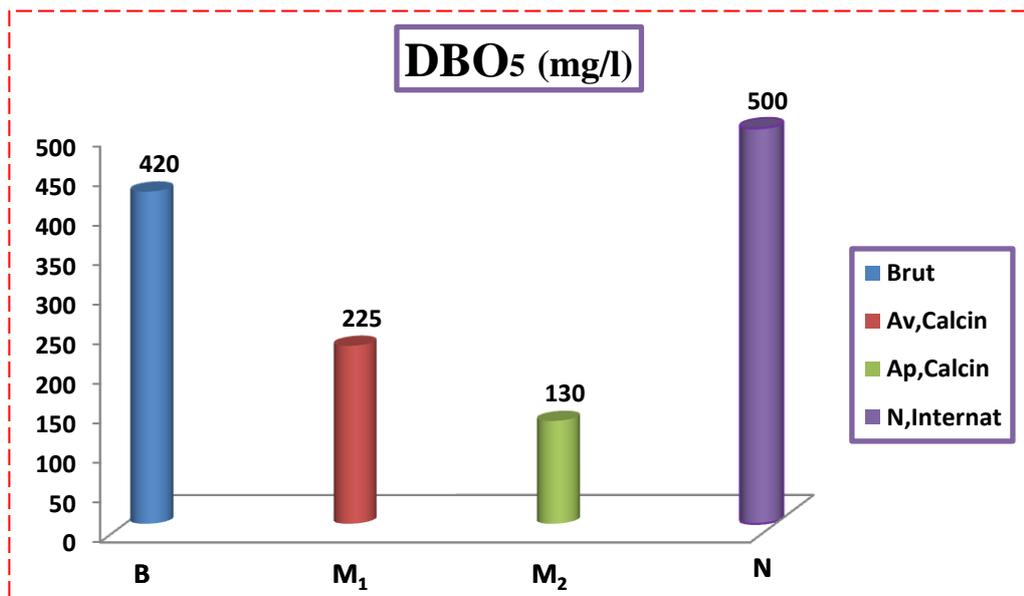


Figure N°35 -Évaluation de DBO₅ des rejets à l'hôpital par rapport à la norme international avant et après l'utilisation de magadiite

4.3. Conclusion

A partir des résultats trouvés dans ce chapitre, on peut constater que la majorité des résultats d'analyses physico-chimiques de l'eau usée de hôpital avant l'utilisation de magadiite était hors norme par rapport la norme internationale, mais après l'utilisation de magadiite on a constater une diminution dans les concentrations des polluants déterminés qui prouves l'efficacité de ce dernier. L'adsorption des polluants par notre matériau été bien, spécialement le piégeage de cadmium et plomb donc on est capable de dire que la magadiite est efficace pour éliminer un peu les teneurs des polluants qui existant dans ce rejet.

L'objectif de la réaction d'extraction du cadmium et le plomb consiste à mettre en évidence l'efficacité de notre matériau comme extractant. Les résultats montrent que notre matériau extraient bien les deux métaux.



Conclusion Générale



Conclusion

Cette étude s'inscrit dans une optique du développement de matériaux non nocif et de protection de l'environnement et le milieu naturel, parce qu'aujourd'hui la pollution est devenue répandue partout, il est devenu une menace majeure pour la santé des êtres vivants trouvés dans notre planète.

Le but de ce travail à été réalisé une étude pour trouver des solutions qui réduire la proportion de cette pollution généralisée, par conséquent, nous avons étudié la proportion de polluants dans les eaux usées de l'hôpital avant et après l'utilisation de notre matériau.

A l'aide ce matériau dite magadiite, comme nous l'avons vu précédemment, on à essayer un petit peu de toucher ces sérieux problèmes de l'environnement, ainsi que nous sommes concentrée sur l'adsorption des métaux lourds et les polluants par magadiite, notre matériau caractérisé par plusieurs méthodes d'analyses tel que diffraction des rayons X (DRX), la microsonde électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge (FTIR), ces résultats prouvent que notre matériau est bien synthétisée.

L'application de notre matériau magadiite dans le rejet de l'hôpital sidi abbaz wilaya de Ghardaïa, prouver qu'il ya une diminution des polluants qui existe dans le rejet, ceci est l'objectif de notre recherche.

Les résultats des analyses physico-chimiques montre que la valeur de pH=7.45 pour le brut, pour la magadiite synthétisée pH=7.46 , et après traitement par magadiite intercalé par la molécule organique thiourée ethoxy methyl pH=7.61, il ya une augmentation légère de l'ordre 0.16, ainsi que une augmentation de conductivité. Le taux de concentration d'ammonium $[\text{NH}_4^+]=35.96$ mg/l pour le brut, pour la magadiite synthétisée $[\text{NH}_4^+]=26.56$ mg/l. Et après traitement par magadiite intercalé par la molécule organique thiourée ethoxy methyl $[\text{NH}_4^+]=23.56$ mg/l explique que il ya une diminution de polluant due à l'adsorption par la magadiite et efficacité l'intercalation par la molécule organique . Même observation pour les nitrites et les nitrates, les nitrates de rejet brut $[\text{NO}_3^-]=0.363$ mg/l , pour la magadiite synthétisée $[\text{NO}_3^-]=0.106$ mg/l ,et les nitrates par magadiite intercalée $[\text{NO}_3^-]=0.058$ mg/l , même chose que les nitrites de rejet brute $[\text{NO}_2^-]=0.165$ mg/l ,et pour la magadiite synthétisée $[\text{NO}_2^-]=0.158$ mg/l, et après traitement par magadiite intercalé par la molécule organique $[\text{NO}_2^-]=0.040$ mg/l,

ceci peut être expliquée par les arrangement bien définit de notre matériau synthétisée, et l'augmentation de la surface spécifique de notre matériau intercalée par la molécule organique.

Dans notre étude nous avons ensuite étudié essentiellement la présence des métaux lourds est notée avec des teneurs suivant , la valeur la plus élevée ces les ions de cadmium (Cd) égal 0.743 mg/l de brut, après le traitement on observe une diminution jusqu'à 0.0719 mg/l avec un pourcentage d'élimination égale à 96.76 % . Par contre la concentration de plomb (Pb) moins élevée, égale 0.387 mg/l puis elle est devenue 0.146 mg/l avec un pourcentage d'élimination égale à 37.72 % . L'explication de ces résultats conduire que l'extraction par la magadiite, donne un rendement d'adsorption plus efficace pour le cadmium (Cd) par rapport au plomb (Pb) . Ceci peut être expliqué par la sélectivité d'adsorption.

Nous avons également effectué l'étude de Demande chimique en oxygène DCO et Demande biochimique en oxygène DBO₅ ce qui nous permis de constater qu'il ya une diminution de la teneur en DCO et DBO₅ peut être la proportion d'oxygène consommer lors des réactions chimiques et biochimiques.

Le matériau microporeux magadiite représente aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utilisés comme adsorbants pour l'élimination des ions de pollutions tels que cadmium, plomb...etc. dans les conditions obtenues. Donc ces adsorbants présentent l'avantage d'être à la fois peut coûteux et très efficace, et qui respecte l'environnement.



Références Bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] ALBA.M.D, ALVERO.R, BECERRO. A.I., CASTRO.M.A, MUNOZ-PAEZ.A, TRILLO. J. M: Study of the reversibility on the local La³⁺ environment after thermal and drying treatments in lanthanum-exchanged smectites, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 133(1997), 34-38.
- [2] DUMAT.C, STAUNTON.S: Reduced adsorption of caesium on clay minerals caused by various humic substances, J. Environ. Radio act, 46(2), (1999), 187-200.
- [3] CRONE. I.A, FRANKLIN. K.R., GRAHAM. P., MATER. J Chern. 5 (1990), 2007-2011.
- [4] EUGSTER.H.P: Hydrous sodium silicates from Lake Magadi, Kenya: Precursors of bedded cherts, Science, 157 (1967), 1177-1180.
- [5] BEAR. I.J, GREY .I.E, MADSEN. I.C, NEWNHAM. I.E, ROGERS .I.J: Structures of the basic zinc sulfates 3Zn (OH)₂.ZnSO₄.mH₂O, m=3 and 5, Act a Crystallographic, B, B42(1986), 32-39.
- [6] CELINE EYPERT-BLAISON: Etude des propriétés physico chimiques de silices lamellaires synthétiques: le rôle de l' eau Septembre 2001.
- [7] VELDE. B and MEUNIER .A: The origin of clay minerals in soils and weathered rocks, Heidelberg, (2008), 406.
- [8] WHITE. R. E: Principles and practice of soil science, the soil as a natural resource, The Journal of Applied Ecology, 36 (1), 186 (1999).
- [9] ESLINGER. E, PEAVER. D: Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [10] BERGAYA. F, THENG. B.K.G., LAGALY. G: Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- [11] FANGXIA. F, KENNETH. J, BALKUS. JR: Microporous and Mesoporous Materials 69, 2004, 85– 96.
- [12] SASSI. M, MICHÉ-BRINDLE. J, PATARIN. J, BENGUEDDACH.A: "Na-magadiite Prepared in water/alcohol medium: synthesis, characterization and use as a host material to prepare alkyl tri methyl ammonium- and Si-pillared derivates". Clay Minerals 40, 2005, 369-378.

- [13] **LIEBAU.F:** Structural chemistry of silicates. Structures, bonding and classification. Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [14] **SHUQING. S, QIUMING. G.JINHUA. J, LU. G, LING. Y,** lettres matériaux P.62, 2008.
- [15] **ROUSTON .R.C ET KITTRICK. J.A (1971):** Illite solubility. Proc. Soil. Sci. Soc. Amer., 35, pp. 714– 718.
- [16] **AAGAARD. P ET HELGESON. H.C (1982):** Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. Am. J. Sci., 282, P. 237 – 285.
- [17] **ESSENE. E.J et PEACOR. D.R. (1995):** Clay mineral thermometry; a critical perspective. Clays Clay Miner., 43; 5, P. 540 – 553.
- [18] **RANSOM. B et HELGESON. H.C. (1994):** A chemical and thermodynamic model of aluminous dioctahedral 2:1 layer clay minerals in diagenetic processes: regular solution representation of interlayer dehydration in smectite. Am. J. Sci., 294, P. 449 – 484.
- [19] **ZOLTAL. T, AMER :** Minéral, P.45, 1960,960.
- [20] **KOSTOV. I:** Geochem Mineral, Petrol. Volume 1, 1975.
- [21] **RYLAND. L, TAMELE .W, WILLSON. N:** Publishing Cie, New York, United States, p93, 1960.
- [22] **FRIPAT, LEONARDA. J, UYTTERHOEVEN. J.B:** Ithaca, 69, 1965, 3274-3279.
- [23] **H.P. EUGESTER** Science 157, 1967, 1177.
- [24] **MCATEE. J.L, HOUSE. R ET EUGESTER. H.B** Am. Miner, 53, 1968, 2061.
- [25] **SHEPPARD.R.A et GUIDE. A.J** Am. Miner. 55, 1970,358.
- [26] **ANNEHED.H et FALTH. L:** 5th International Conference on zeolites, Napoli, Recent Progress Reports and Discussion, Edited by Sersale, C.Collela and Aiello,R, Giannini-Napoli, 1980, p.5.
- [27] **ANNEHED.H et FALTH. L. ET LINCOLN. F.J et KRISTALLOGR. Z.** 159, 1982,203.
- [28] **SCHWIEGER. W, HEIDEMAN. D et BERGK. K.H,** REV. Chim Miner. 22, 1985,639.
- [29] **ALMOND. G.G, HARRIS. R.K et FRANKLIN.K.R. MATER. J.Chem,** 74, 1997,681.

- [30] **GIES.H, MARLER. B, VORTMANN. S, OBERHAGEMANN. U, BAYAT.P, KRINK. K., RIUS. J, WOLF. I ET FYFE. C**: Microporous and Mesoporous Materials, 21, 1998, 183.
- [31] **BRINDLY.G.W**, Am Miner, 54, 1969, 1583.
- [32] **DELMOTTE.L** : Thèse de doctorat d'état, Université de Mulhouse, 1985.
- [33] **OH-YUN KWON and KYEONG-WON PARK**: Synthesis of Layered Silicates from Sodium Silicate Solution, Department of Chemical Engineering, Yosu National University, May 15, 2003.
- [34] **KOSUGE.K et TSUNASHIMA.A**, Langmuir, 12, 1996,1124.
- [35] **YUH-RUEY.W, SEA-FUE.W, LI-CHUNG.C**, Applied Clay Science 33, 2006, 73-77.
- [36] **FLETCHER.R.A, BIBBY.D.M**, Clays Clay Miner. 35, 1987,318.
- [37] **LAGALY.G, BENEKE.K, WEISS.A**, Amer. Mineral. 60, 1975, 642-649.
- [38] **BENEKE.K, LAGALY.G**, Amer Mineral, 68, 1983, 818-826.
- [39] **SPNING.R, DAVIS.M.E, KAUFMAN.J.S, DYBOWSKY.C**, Ind Eng.Chem.Res, 29, 1990, 213-220.
- [40] **MURAISHI.H**, Amer Mineral, 74, 1989, 1147-1151.
- [41] **KWON.O.Y, JEONG.S.Y, SUH.J.K, LEE.J.M** (1995).Hydrothermal syntheses of Na-magadiite and Na-kenyaite in the presence of carbonate, Bull. Korean Chem. Soc. 16 (No. 8), 737-741.
- [42] **BENKHATOU.S**, Mémoire de magister en chimie. « Extraction des métaux lourds par des silicates en feuillets intercalés par des molécules complexantes». Laboratoire des sciences et techniques de l'eau.2007.
- [43] **BRENN.U, SCHWIEGER.W, KAREGE.H.G**, In Proc. 12th Inter.Zeolite.
- [44] **ONYESTYAK.G, PAL-BORBELY.G, BEYER.H.K**, Micropor.Mesopor.Mater. 43, 2001, 73.
- [45] **GOSSART. P**, Contribution a l'étude des interaction de la matière organique des sols avec les métaux lourds, étude structurale et analytique de molécule modèle .Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille,(2000).
- [46] **BOURAS.O**, Propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).

- [47] **FREEDMAN BILL.** (2003). Environmental Encyclopedia, Eds. Marci, Bortman., Peter, Brimblecombe. , Mary Ann, Cunningham. , William P, Cunningham. , William, Freedman, 1:131-134.
- [48] **CUNNINGHAM WILLIAM P.** (2003). Environmental Encyclopedia. Eds. Marci Bortman, Peter Brimblecombe, Mary Ann Cunningham, William P. Cunningham, and William Freedman. Vol 2. 3rd ed Farmington Hills. MI: Gale. 2:1480-1482.
- [49] **GOLDSTEIN BERNARD D.** (2002). Encyclopedia of Public Health. Ed. Lester Breslow. New York, macmillan Reference USA, 4 :936 – 941.
- [50] **BAKER J. H. (2000).** The Oxford Companion to the Earth: environmental toxicology. Ed Paul Hancock and Brian J. Skinner. Oxford University Press. Oxford Reference Online. Oxford University Press.
- [51] **ENCYCLOPEDIA BRITANICA,** (2009).
- [52] **ABDULLA M. et CHMIELNICKA J.** (1990). New aspects on the distribution and metabolism of essential trace elements after dietary exposure to toxic metals. Biol Trace Elem Res .23:25–53.
- [53] **FALLON L MD JR,** (2006). Infancy through Adolescence: Heavy Metal Poisoning. Gale Encyclopedia of Children's Health. 4 :866-868.
- [54] **CENTRE SPIN, METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION** (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne. 1997.
- [55] **R. MOREL.** Les sols cultivés. Lavoisier, Paris (1996).
- [56] **BABA AHMED ABDERRAZZAK ,** Etude de contamination et d'accumulation de quelques métaux lourds dans des céréales ,des légumes et des sols agricoles irrigués par des eaux usées de la ville de Hammam Boughrara,2012.
- [57] **JAAPSTEKETEETAUWBV,** Cahiers SKB Métaux lourds Fondation Développement et transfert de connaissances sur le sol, Février 2010.
- [58] **LUTFUL I. KHANET M. SAHIDUL ALAM,** Members of ASCE,Heavy metal removal froms oil by couple delectric-hydraulic gradient,1994.
- [59] **J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER.** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998

- [60] MIQUEL, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N° 2979 Assemblée Nationale, N°261 Sénat. 2001.
- [61] BLIEFERT.C, PERRAUD.R (2001) : Chimie de l'environnement. Ed. De Boeck, Paris: 369-370-372
- [62] R. ULBAGO, F. CARRASCO, D. FAIREN Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous and Microporous Materials xxx (2006), p.
- [63] M. BALTI. Incorporation des grignons d'olive dans l'alimentation des ovins et son incidence sur les processus fermentaires au niveau du rumen. Mémoire de 3eme cycle - INAT, Tunisie, juin 1974.
- [64] ROBERT. N, JUSTE.C, Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, (1999) p 15-37.
- [65] ACADEMIE DES SCIENCES. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestion ; Rapport n°42 Août 1998.
- [66] A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS. Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC (1992) Press, 2nd Ed.
- [67] G. CHAPMAN. Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, in toxic materials in the aquatic environment. Oregon State University, WRI, Corvallis, OR, 1978.
- [68] D.J.MITCHELL, S.R.WILD ET K.C JONES. Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environment (1992).
- [69] L. FISHBEIN. Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).
- [70] RECHERCHE GOOGLE. La pollution par les métaux lourds. <http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/air/air-maj3-p3-1.htm>.5 mai 2006.
- [71] GALSOMIES L. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).
- [72] Site de l'université de Nottingham : <http://www.periodicvideos.com/>.
- [73] CASAS, STELLIO. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, mytilus galloprovincialis, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin. 2005,314p.

- [74] **PICHARD, ANNICK.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, plomb et ses dérivés. INERIS.03 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011].90p. le document est disponible sur internet :
<<http://194.69.194.227/alexandrie-7/dyn/portal/index.seam;jsessionid=ac0967f1a4b9380c6129b6b1a1dd?binaryFileId=941&page=alo&aloId=941&actionMethod=dyn%2Fportal%2Findex.xhtml%3AdownloadAttachment.download&cid=22101>>.
- [75] **GUNNAR, F. NODBERG. BRUCE, A. NODBERG F, W. FRIBERG L.** Handbook on the toxicology of metals. 3^{ème} édition. Academic Press, 25 juin 2007. 1024 p. ISBN: 978-0123694133.
- [76] **PICHARD, A.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, cuivre et ses dérivés. INERIS.11 avril 2003. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p. le document est disponible sur internet :
< www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2751 >.
- [77] **NESTEL, P. DAVIDSSON, L.** Anémie carence en fer et anémie ferriprive. Etat Unis d'Amérique, 2003.
- [78] **BISSON, M.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Manganèse et ses dérivés. INERIS. 25 avril 2007. [Page consultée le 06/05/2011]. 66p. Le document est disponible sur internet :
< <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2795> >.
- [79] **PICHARD, A.** Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Zinc et ses dérivés. INERIS. 14 mars 2005. [Page consultée le 06/05/2011]. 69p. Le document est disponible sur internet :
< <http://www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2867> >.
- [80] **C.E. CHITOUR,** Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} Edition, Alger, (1981).
- [81] **TECHNIQUE DE L'INGENIEUR.** Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J 2730-4.
- [82] **D. CLAISSE.** Surveillance du milieu marin « Les métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine». Travaux du RNO ; p 25, 1995.
- [83] **F. AHMED CHEKKAT.** Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surfaces usées. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.

- [84] **J. R. DEAN**, Extraction Methods for Environmental Analysis, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [85] **F. MAOU**. Utilisation du Cr (VI) et Cr (III) dans les bains de chromage de l'entité (TTS), Thèse de magister, Université d'Annaba. 2003.
- [86] **J. PIERRE SCHAREF, R. PERRIN**, chimie industrielle, 2^{ème} édition, université d'Annaba. 2003.
- [87] **HUBERT CURIEN** encyclopédie universalise : dictionnaire des roches et minéraux. Pétrologie et minéralogie.
- [88] **K. FURU SAWA. K** and Anzaic colloid and surfaces vol 63, p 111, 1992.
- [89] **J. FRIPIAT, A. JELLI, J. CHAUSSIDON**. Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.
- [90] **ACARR, A. MALCHARE**. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci, p 149- 379, 1992.
- [91] **I. ZKINALY, J. DEKANY**. Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.
- [92] **C. ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR**, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, vol 3, p 33-40, 1987.
- [93] **GHALI. S** : Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux. Thèse de magister, Université du 20 août 1955 – SKIKDA.
- [94] **D. LEMARCHAND** et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.
- [95] **N. SEGHAIRI, S. ACHOUR**, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p 306-318, Biskra, Déc. 1994.
- [96] **J.P. BELLE, C. JERSALE**, Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, 1984.
- [97] **GUIDE D'ECHANTILLONNAGE A DES FINS D'ANALYSES ENVIRONNEMENTALES** : Echantillonnage des rejets liquides, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, édition Août 2008. p 9
- [98] **RECHERCHE GOOGLE EARTH** : le 11 mars 2017.
- [99] **BENDADA .KH, BOULAKRADECHE .M .W**: Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) : Application à la

- Détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds. Thèse de master, U.S.T.H.B, 2011.
- [100] **ISO, QUALITE DE L'EAU : Echantillonnage. Partie 3 : Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau.** Suisse : ISO 5657-3, 2003.
 - [101] **THIERRIN ET AL, THIERRIN J., STEFFEN P., CORNAZ S., VUATAZ F D., BALDERER W. et LOOSER., 2001.** Guide pratique de l'échantillonnage des eaux souterraines. Éd. Bureaux CSD et SJ GEOTEC, Porrentruy.
 - [102] **B.HANANE,** Utilisation de la Magadiite dans l'élimination des métaux lourds : cas du plomb. Thèse de master, Université du Ghardaïa.
 - [103] **B. AICHA.** Préparation de nouveaux matériaux microporeux a piliers de titane à partir de la kenyaite-Na, Thèse de magister, Université d'Oran, 2007.
 - [104] **KARANFIL T., KILDUFF J.E.** (1999), "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds.1 Priority pollutants, Environmental Science and Technology, **33** (18), 3217-3224.
 - [105] **DIETER. L,** corrosion et chimie des surfaces des métaux, 1^{er} édition, Université Romandes, Lausanne, (1993).
 - [106] **MODE D'EMPLOI DU FABRICATION-NA 751 :** Eaux potables, eaux minérales-détermination du pH.
 - [107] **MODE D'EMPLOI DU FABRICATION-NA 749 :** Qualité de l'eau – détermination de la conductivité électrique.
 - [108] **ISO 7150/1 :** Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - méthode spectrométrique manuelle : norme ISO 5667 :2004 (F) Qualité de l'eau –échantillonnage.
 - [109] **ISO 6777 NA 1657 :** Dosage des nitrites -méthode par spectrométrie d'adsorption moléculaire : norme ISO 5667 :2004 (F) Qualité de l'eau –échantillonnage.
 - [110] **NORME AFNOR T90-012, J.RODIER** 1978.
 - [111] **LADJEL F., TOUDEF T.,** 2002. Control de paramètre physico –chimique et bactériologie d'une eau de consommation .rapport d'Epteo.pp5.6.12.
 - [112] **RODIER J., (2005) :** Analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Paris, Dunod, 8^{ème} édition.
 - [113] **RODIER J.,** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, chimie, physicochimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats, Paris (France), Dunod, 1996, 1384.

- [114] **ISO. QUALITE DE L'EAU** : Dosage du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique. Suisse : ISO 5961, 1994.10p.
- [115] **ISO. QUALITE DE L'EAU** : Dosage du Cobalt, Nickel, Cuivre, Zinc, cadmium et Plomb- méthodes par spectrométrie d'absorption atomique. Suisse : ISO 8288, 1986.



Annexes



ANNEXE 1

CYCLE GLOBALE DES METAUX LOURDS

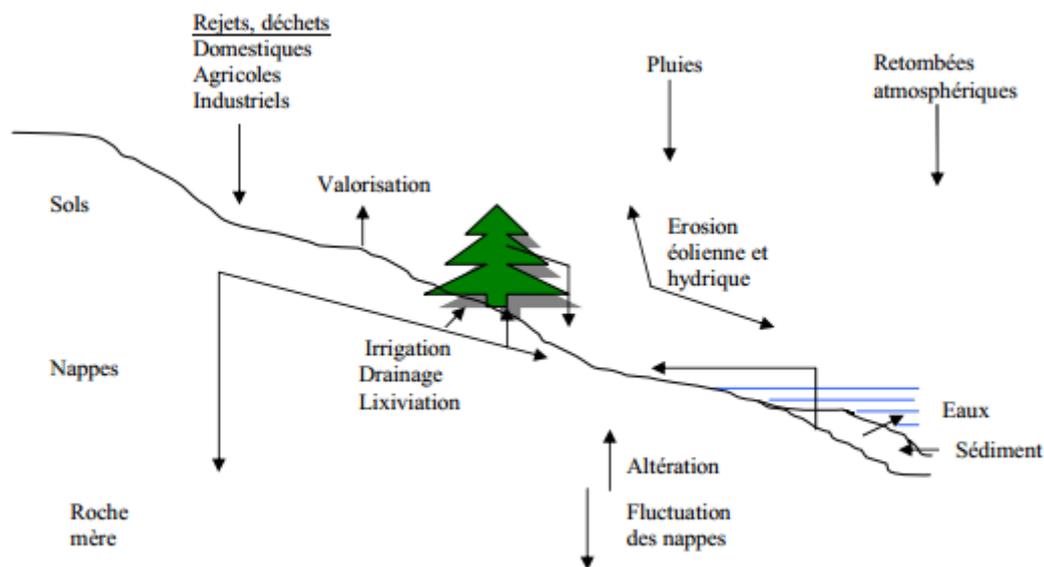


Figure 36 : cycle globale des métaux lourds

ANNEXE 2

Tableau N°12 : Facteur de conversion de la DBO₅ en fonction du volume de prise

Portée de mesure	Quantité	Facteur
0-40	432 ml	1
0-80	365 ml	2
0-200	250 ml	3
0-400	164 ml	4
0-800	97 ml	5
0-2000	43.5 ml	6
0-4000	22.7 ml	7

ANNEXE 3

Tableau N°13 : Normes de rejets internationales

Caractéristiques	Unités	Normes utilisées (international(OMS))
PH	-	6.5-8.5
CE	μS/cm	1500-3000
TDS	mg/l	1000-2000
Salinité	-	-
Ammonium NH₄⁺	mg/l	0.1-30
Nitrite NO₂	mg/l	≤ 1
Nitrate NO₃	mg/l	≤ 1
Ortho-phosphate PO₄³⁻	mg/l	10
Phosphore total	mg/l	50
DCO	mg d'O ₂ /l	1000
DBO₅	mg d'O ₂ /l	500
Fer Fe²⁺	mg/l	5
Plomb Pb	mg/l	0.5
Cadmium Cd	mg/l	0.25

ANNEXE 4



Photo N°1- Préparation d'hydrogel



Photo N°2- Formation d'hydrogel



Photo N°3- Réacteur de synthèse



Photo N°4- Support de rinçage



Photo N°5- Pompe à vide



Photo N°6- Opération de rinçage



Photo N°7- Etuve à 200 °C



Photo N°8- Spectrophotomètre



Photo N°9 - pH-mètre



Photo N°10- Conductivité-Mètre



Photo N°11 - Appareil de demande chimique en oxygène DCO



Photo N°12 - Appareil de demande biochimique en oxygène DBO₅



Photo N°13 –Spectroscopie absorption atomique (Perkin-Elmer AA800)



**Photo N°14 –Porte d'échantillons au Spectroscopie absorption atomique
(Perkin-Elmer AA800)**

Glossaire

Sépiolite : est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse.

Palygorskite : est un phyllosilicate de magnésium aluminium avec la formule

$(\text{Mg, Al})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_4 (\text{H}_2\text{O})$.

Smectites : Les smectites sont un groupe de minéraux argileux, et donc des silicates, plus précisément des phyllosilicates.

Histologie : appelée anatomie microscopique, qui étudie les tissus biologiques.

La pathologie : est la science qui a pour objet l'étude des maladies et notamment leurs causes et leurs mécanismes.

Biotope : type de lieu de vie défini par des caractéristiques physiques et chimiques déterminées relativement uniformes (flore, faune...)

Biocénose : c'est l'ensemble des êtres vivants coexistant dans un espace écologique donné, plus leurs organisations et interactions.

Phytoplancton : Le phytoplancton est le plancton végétal, c'est-à-dire l'ensemble des organismes végétaux vivant en suspension dans l'eau.

Zooplancton : est un plancton animal. Il se nourrit de matière vivante, certaines espèces étant herbivores et d'autres carnivores.