

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Matériaux et Environnement. J'adresse mes plus sincères remerciements à mon encadrant Monsieur le Professeur Nour-Eddine ELALEM pour m'avoir accueilli au sein de son équipe du Laboratoire Matériaux et Environnement et pour m'avoir fait l'honneur de diriger ce travail, je suis très reconnaissant pour la confiance et le soutien permanent qu'il m'a témoigné dans cette étude ainsi que ses compétences scientifiques et pédagogiques qui m'ont permis de mener à bien ce projet.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Houria BENYAICH, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Mohamed AZZI, Professeur à la Faculté des Sciences Ain Chock de Casablanca, Monsieur Abdeljalil ZOUHRI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Settat et Monsieur Lahcen BAZZI, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir qui ont accepté d'examiner ce travail et m'ont fait l'honneur d'en être rapporteurs.

Je remercie également très sincèrement Monsieur Mustapha HILALI, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir et Monsieur Said MANÇOUR-BILLAH, Professeur à la Faculté des Sciences d'Agadir pour l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail et d'avoir accepté en être examinateurs.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Brahim SADIK Directeur de l'office national de l'eau et de l'électricité (Branche Eau) d'Agadir et Monsieur Mohamed AHOUDI chef de la division industrielle de l'office nationale de l'eau et de l'électricité (Branche Eau) d'Agadir pour l'importance qu'ils donnent à la recherche scientifique.

J'adresse également mes sincères remerciements à ma femme, Madame Zohra ERRABHI pour son soutien et ces encouragements.

Je ne saurais oublier toute l'équipe du laboratoire régional de l'office nationale de l'eau potable. Toute ma reconnaissance va à Monsieur Mohamed L'Hou, Monsieur Driss ERRADI, Madame Rachida SERRAR, Mademoiselle Rachida MAFROUD, Monsieur Mohamed ANDJAR, Monsieur Farssi BOUCHTA, et Madame Naima MOUNIR pour leurs aides et leurs encouragements.

Enfin je voudrais remercier ma famille, mes amis, et tous qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, par leur conseil ou simplement par leur présence.

DEDICACES

À la mémoire de mes parents

À ma femme et mes enfants

À mes frères

À ma sœur

À toute ma famille

À mon encadrant

À tous mes collègues

À tous mes amis

Je dédie ce travail

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
A- EAUX USEES	11
I- Définition des eaux usées	11
I-1 Eaux usées domestiques	11
I-2 Eaux usées industrielles	11
I-3 Eaux pluviales	12
I-4 Polluants d'origine agricoles	12
II- Caractérisation qualitative des eaux usées	12
II-1- Caractéristiques physiques de l'eau usée	12
II-2- Caractéristiques chimiques de l'eau usée	12
III- Caractérisation quantitative des eaux usées	13
IV- Epuration des eaux usées	14
V- Méthodes d'épuration des eaux usées	21
V-1 Techniques intensives	21
V-2 Techniques extensives	24
B- LES METAUX LOURDS	33
I - Définitions	33
II - Origines des métaux lourds	35
III - Toxicité et techniques d'élimination des métaux lourds	36
III - 1 - Cadmium	36
III - 2 - Plomb	39
III - 3 - Chrome	41
III - 4 - Zinc	46
III - 5 - Arsenic	48
CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES	56
I- Site d'étude	57
II- Matériel et méthodes	59
III- Analyse granulométrique des sables utilisés	60
III-1 Caractéristiques des matériaux filtrants	61
III-2 paramètres granulométriques	61
III-3 paramètres pondéraux	61
III-4 Les valeurs déduites	62

VI - Performance épuratoire du massif filtrant	63
VI - 1 Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	64
VI - 2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)	64
VI - 3 Détermination de la matière en suspension (MES)	64
VI - 4 Détermination des orthophosphates (PO ₄ ³⁻)	65
VI - 5 Détermination de l'azote ammoniacale (NH ₄ ⁺)	65
VI - 6 Détermination des nitrites et nitrates (NO ₂ ⁻ et NO ₃ ⁻)	67
VI- 7 Détermination des métaux lourds	69
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	74
I- Analyse granulométrique	74
II- Suivi de quelques paramètres de pollution	77
II-1 Suivi de la demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	78
II-2 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)	78
II- 3 Suivi de la matière en suspension (MES)	79
II- 4 Suivi des orthophosphates (PO ₄ ³⁻)	79
II- 5 Suivi des éléments azotes (NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻)	80
II- 6 Suivi des métaux lourds (<i>cas du Cd, Pb, Cr et Zn</i>)	82
II-7 Conclusion	95
CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ADSORPTION DES METAUX ETUDIES (Cd, Pb, Cr et Zn) SUR LE SABLE DE M'ZAR ET CELUI DE OUED SOUSS	91
I - Adsorption	91
I - 1 Isotherme de Langmuir	94
I - 2 Isotherme de Freundlich	96
II - Adsorption des métaux lourds (Zn, Cd, Pb et Cr) sur le sable M'zar	96
II - 1 Adsorption du zinc	96
II - 2 Adsorption du chrome	102
II - 3 Adsorption du plomb	108
II - 4 Adsorption du cadmium	113
II - 5 Conclusion	119
CHAPITRE V : COMPARAISON DES PERFORMANCES DU SABLE QUARTZEUX ET DU SABLE TITANIFERE UTILISES DANS LE PROCEDE D'INFILTRATION PERCOLATION DES EAUX USEES	121
I - Introduction	121
II - Matériels et méthodes	121
III- Résultats et discussions	122

III-1- Analyse des sables	122
III-2 - Analyses des eaux usées	124
III-3 - Utilisation du sable titanifère dans la décontamination des eaux souterraines de l'arsenic	128
III- 4 Conclusion	134
CONCLUSION GENERALE	135
PERSPECTIVES	137
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	138
ANNEXES	149

Abréviation

OCP : Office chérifien de phosphate

PVC : Polychlorure de vinyle

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène en cinq jours.

MES : Matière en suspension

MVS : Matière volatile en suspension

SIC : Standard Industriel Classification

NGL : Azote global

STEP : Station d'épuration

Eqh : Équivalent habitant

MEST : Matière en suspension totale

EPA : Environmental Protection Agency

ETM : Éléments traces métalliques

Valeur Clarke : Valeur moyenne d'un élément chimique dans la croûte terrestre

CEE : Communauté économique européenne

OMS : Organisation mondiale de la santé

ADN : Acide désoxyribonucléique

ARN : Acide ribonucléique

IR : Rayonnements ionisants

ATPase : Adénosine triphosphate

AMMA : Acide monométhylarsonique

ADMA : Acide diméthylarsinique

V.M.A : Valeur maximale admissible

MMA : Monométhylarsonique

DMA : Diméthylarsonique

E.D : Eau décantée

D₁₀ : Correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 10% de la masse de l'échantillon.

D₆₀ : Correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 60% de la masse de l'échantillon.

C_u = D₆₀/D₁₀ : Coefficient d'uniformité

P_{sa} : Poids spécifique apparent

W : Teneur en eau

P_{sg} : Poids spécifique des grains solides

P_{ss} : Poids spécifique sec

n : Porosité

k : La perméabilité

e : Indice de vide

P_u : Masse unitaire sèche

D_r : Densité relative

AFNOR : Agence française de normalisation

DJA : Dose journalière admissible

S.A.A : Spectrophotomètre d'absorption atomique

S.O.S : Sable Oued Souss

S. M'zar ou SMZ : Sable de M'zar

Kd : Coefficient de dissociation

E.U.B : Eau usée brute

E.E : Eau épurée

MEB : Microscopie électronique à balayage.

RAMSA : Régie autonome multiservice d'Agadir

INTRODUCTION GENERALE

La sécheresse qu'a connue le Maroc, les impératifs de développement économique, la généralisation de l'accès à l'eau potable à tous les citoyens, la protection des milieux récepteurs sont les principaux moteurs de la dépollution des eaux usées avant leur éventuelle réutilisation.

En générale on cite trois types de pollution de l'eau :

- * la pollution d'origine domestique et urbaine : Matières organiques, matières en suspension, matières azotées,...

- * La pollution d'origine industrielle : les unités industrielles génèrent des substances qui sont toxiques pour la faune et la flore. Au Maroc ces unités sont concentrées dans les grandes villes : Casablanca, Agadir, Berchid, Kénitra, Marrakech, Safi ... (Cas de la cimenterie à Anza ville au nord d'Agadir, rejet de l'OCP à Safi, Usines industriels à Berchid)

- * La pollution d'origine agricole : les ressources naturelles (Rivières, aquifères et sol) sont soumises à des pollutions d'origine agricole, les éléments azotés les phosphates et les pesticides constituent les principaux polluants d'origine agricole.

Or, la pollution par les éléments azotés et phosphatés résulte de l'excès de fertilisants utilisés, celle par les produits phytosanitaires provient d'une mauvaise utilisation de ces produits. L'excès de fertilisants et l'utilisation des pesticides pour la protection des cultures, l'amélioration de la productivité ont des conséquences négatives sur la qualité de l'eau mais aussi sur la santé des utilisateurs.

Au Maroc, l'augmentation du volume des rejets des eaux usées des villes pose le problème de leur évacuation. Estimé en 1960, à 48 millions de m³/ an, ces rejets ont atteint en 2010 près de 666 millions de m³/ an. Pour les prévisions jusqu'à l'horizon de 2025, ces rejets seront de 1037 millions de m³/ an [1] d'où la nécessité de mettre en place un système d'épuration des eaux usées adéquat pour chaque ville du royaume suivant ses conditions économiques.

Vue la présence d'un massif sableux à proximité de l'agglomération d'Agadir, la direction des collectivités locales en coopération avec la France (BURGEAP " Bureau d'étude spécialisé dans l'environnement" et le service spécialisé de la Faculté de Nancy en bactériologie et parasitologie) a décidé de mettre en place un système d'épuration des eaux usées du Grand Agadir par le procédé d'infiltration-percolation par le sable.

L'épuration des eaux usées domestiques par le procédé d'infiltration-percolation a donné de bons résultats de point de vue qualité de l'eau épurée (expériences acquises dans la station de Bensergao et Drargua), pour cela un grand projet d'épuration des eaux usées domestiques du grand Agadir a vu le jour par la construction d'une grande station d'épuration à M'zar (utilisant le procédé d'infiltration percolation par le sable).

La filière de traitement est composée d'une épuration primaire par décantation anaérobie, une épuration secondaire par infiltration percolation sur lit de sable.

Cette station d'épuration des eaux usées du Grand Agadir fonctionne depuis 2005 et le nombre d'habitants raccordés à cette station est de 201 601 habitants selon les statistiques du Grand Agadir de 2004, dispose actuellement de 13 bassins de décantation et 24 filtres.

Le projet de réutilisation des eaux dans le Grand Agadir a été lancé en octobre 2009. Il est actuellement, en partie, opérationnel. La première et la deuxième phase du projet sont réalisées. La capacité de la station d'épuration de M'zar est aujourd'hui de 10 000 m³/j et devrait atteindre à l'horizon 2013, 30 000 m³/j avec les extensions des bassins d'infiltration. En attendant, déjà l'un des golfs de la ville, celui de l'Océan, est desservi et les golfs des Dunes et du Soleil seront raccordés en cours de 2012. Il s'agit aussi d'alimenter les espaces verts de la ville dès l'année 2013. A noter que la station d'épuration de M'zar offre une épuration primaire par décantation anaérobie d'une capacité de 75 000 m³/j permettant l'abattement de la pollution de 50 %. Le procédé d'épuration secondaire par infiltration-percolation sur sable suivi d'une épuration tertiaire par UV mis en place également offre une capacité de traitement de 30 000 m³/j et devrait atteindre 40 000 m³/j dès l'année 2014. Il permet en outre la production des eaux épurées répondant à la catégorie A des normes de l'OMS pour la réutilisation sans restriction en irrigation. Les objectifs ultimes visés par ce chantier d'envergure de réutilisation des eaux usées dans le Grand Agadir sont multiples. IL s'agit notamment de réduire les rejets épurés dans le milieu marin et de contribuer ainsi à l'amélioration de la qualité des eaux de baignade.

Le Golf de l'océan est actuellement desservi par les eaux épurées (4000 m³/j) en moyenne et 4800 m³/j en pointe de la station de traitement de M'zar et celle de la station expérimentale de Bensergao (300 m³/j).

Notre travail constitue une étude par approche expérimentale de l'influence des caractéristiques intrinsèques du support (massif filtrant) vis à vis des performances épuratoires des eaux usées domestiques et industrielles épurées par le procédé d'infiltration percolation d'un rejet de la ville d'Anza (eaux usées qui ne subissent aucun traitement préalable). Le dispositif expérimental est constitué de colonnes en PVC de 20 cm de diamètre remplies par différents types de sable de la région d'Agadir (sable de Oued souss, sable de Bensergao et sable de M'zar), monté à la faculté des sciences d'Agadir dans les mêmes conditions que les stations d'épuration de Bensergao, Drargua et M'zar.

Durant cette étude nous allons aborder une étude bibliographique sur :

- ❖ Les différentes techniques d'épuration des eaux usées.

- ❖ Les rendements épuratoires du procédé d'infiltration-percolation vis-à-vis de l'élimination des polluants organiques caractérisés par les paramètres indicateurs de pollution (DCO, DBO5), des MES, des polluants azotés et des polluants phosphatés.
- ❖ Toxicité des métaux lourds (Pb, Cr, Cd, Zn).

Puis nous allons réaliser une étude expérimentale sur les points suivants :

- ❖ Suivi de l'élimination des métaux lourds (Cd, Pb, Cr et Zn) des eaux usées industrielles par le procédé d'infiltration-percolation (Cas du sable de M'Zar et de Oued Souss).
- ❖ Etude de l'adsorption des métaux étudiés (Cd, Pb, Cr et Zn) sur le sable de M'zar et celui de Oued Souss.
- ❖ Comparaison des performances du sable quartzeux et du sable titanifère utilisé dans le procédé d'infiltration-percolation des eaux usées et décontamination des eaux souterraines de l'arsenic en utilisant le sable titanifère pour la production de l'eau potable (Cas de la ville d'Ighrem).

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A- EAUX USEES

I- DEFINITION

Les activités humaines, domestiques, agricoles et industrielles produisent toutes sortes de déchets et de souillures qui sont transportés par voie liquide. Ils sont susceptibles d'engendrer différentes sortes de pollution et de nuisance dans le milieu récepteur. Cet ensemble d'eau rejetée et de déchet constitue ce qu'on appelle les eaux usées [2].

Les eaux usées sont classées en quatre types :

I-1 Les eaux usées domestiques : Ce sont les eaux usées qui proviennent des établissements et services résidentiels, produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères (eaux ménagères et eaux de vannes) [3].

I-2 Les eaux usées industrielles : Ce sont les eaux usées qui proviennent de locaux utilisés à des fins industriels, commerciales, artisanales ou de services, leurs eaux de refroidissement de pompes à chaleur et de climatisation.

Les eaux usées industrielles doivent faire l'objet, avant rejet vers le réseau publique, d'un traitement adapté à leur nature afin d'assurer la protection du milieu récepteur [3] « Norme de rejet indirect ». La composition de ces eaux est liée à l'activité industrielle, on peut catégoriser les établissements industriels sur la base des secteurs d'activité industrielle de la classification SIC (Standard Industriel Classification) en les répartissant en neuf secteurs qui sont :

- *Les fabriques de pâtes et papiers ;*
- *Les raffineries de pétrole ;*
- *Les industries de la métallurgie primaire ;*
- *Les industries de chimie (organique et inorganique à l'exception des raffineries de pétrole;) ;*
- *Les industries de transformation du métal (métallurgie secondaire, machinerie, équipements électroniques, matériel de transport, instrument de mesure...etc.) ;*
- *Les industries agro-alimentaires ;*
- *les industries de textile et du vêtement ;*
- *Les industries de transformation du bois (scieries, fabrication de meubles, ...etc.) ;*
- *Les industries diverses non classées dans les secteurs précédents par exemple (transformation de la pierre, de l'argile, de l'imprimerie....etc.).*

Au Maroc, selon le secrétariat d'état chargée de l'environnement, seulement 2% des eaux usées industrielles sont épurées (19,3 Mm³ parmi 964 Mm³), 26 640 tonnes de matières oxydables, 2770 tonnes d'azote, 60 tonnes de phosphate, 70 tonnes de chrome. Par conséquent, cela génère des problèmes soit sur le volet de l'eau potable (recours au traitement spécifiques et par conséquence surcoût de la production de l'eau potable) soit sur le volet de l'assainissement (agressivité, obstruction, explosion, dégradation de béton, atteinte à l'épuration biologique...etc.).

I-3 Les eaux pluviales : Ce sont les eaux usées qui proviennent des précipitations atmosphériques, elles sont chargées de matières minérales en suspension, d'hydrocarbures.

I-4 Les polluants d'origine agricoles : Ces effluents proviennent des terres cultivées après lessivages et ruissellement. Ces eaux sont riches en éléments fertilisants (azote et phosphore) et en polluants organiques (pesticides).

II- CARACTERISATION QUALITATIVE DES EAUX USEES

II-1- LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE L'EAU USEE

- a) **Couleur :** grisâtre qui devient noirâtre avec le temps.
- b) **Odeur :** désagréable, nauséabonde (H₂S), ces deux caractéristiques peuvent être changées par l'apport de rejets industriels.
- c) **Température :** élevée par rapport à la température des eaux de consommation.
- d) **Matières solides :** composées de matière dissoute (sucre, sels) matière colloïdale (turbidité), matière en suspension (papier), matière flottante (graisse).

II-2- CARACTERISTIQUES CHIMIQUES DE L'EAU USEE

Parmi les paramètres chimiques des eaux usées :

1) **Les matières azotées :** On y trouve l'azote organique (provient des cellules vivantes), l'azote ammoniacal (NH₄⁺), l'azote nitreux (NO₂⁻), l'azote nitrique (NO₃⁻) et l'azote gazeux (N₂), ce dernier est un gaz peu soluble dans l'eau mais très présent dans l'air.

$$\text{NTK (Azote Kjeldhal)} = \text{N organique} + \text{N ammoniacal (NH}_4^+) \quad (1)$$

$$\text{NGL (Azote global)} = \text{NTK} + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- \quad (2)$$

2) **Les matières phosphatées :** on distingue le phosphore organique (résidu de la matière vivante) et le phosphore minérale ou les orthophosphates (PO₄³⁻) (agent fertilisant).

$$\text{P Total} = \text{P organique} + \text{P minéral} \quad (3)$$

Le phosphore minéral représente entre 50 à 90% du phosphore total.

3) les matières organiques carbonées : La matière carbonée est caractérisée essentiellement par la demande en oxygène qui lui est associé. Elle est évaluée en termes de DBO₅ (Quantité d'oxygène consommé en 5 jours par les bactéries aérobies pour décomposer la matière organique biodégradable présente dans l'eau usée) et de DCO (Demande chimique en oxygène). Elle correspond à la quantité d'oxygène consommé, dans des conditions particulières, par les matières oxydables présentes dans l'eau usée, c'est-à-dire la majeure partie des composés organiques et une très faible quantité des sels minéraux.

4) Les micropolluants : On distingue les micropolluants organiques (Hydrocarbures, pesticides, phénols, détergents...etc.) et les micropolluants inorganiques à savoir : Fe, Cd, Se, Mn, Cr, Hg, B, Pb, Zn...

5) Les caractéristiques biologiques des eaux usées : Dans les eaux usées on décèle de nombreux microorganismes : Bactéries, virus, microchampignons et parasites.

III- CARACTERISATION QUANTITATIVE DES EAUX USEES

Pour la détermination des débits des eaux usées plusieurs méthodes ont été utilisées parmi lesquelles :

a) La limnimétrie

Elle consiste à mesurer une hauteur entre un plan d'eau et un repère fixe, de façon continue ou discontinue. La connaissance de cette hauteur permet à partir d'une relation établie expérimentalement ou mathématiquement de déterminer le débit de l'effluent. De même l'utilisation de dispositifs pré-étalonnés par cette seule mesure de hauteur permet d'exprimer un débit. On distingue l'échelle limnimétrique, le limnimètre bulle à bulle et le limnimètre à ultrasons.

b) La vélocimétrie

L'application de la loi $Q = V.S$ aux écoulements à surface libre nécessite la connaissance de la section mouillée du canal d'une part et la connaissance de la vitesse moyenne de l'effluent d'autre part.

Q : Débit des eaux usées

V : Vitesse moyenne de l'effluent

S : Section mouillée.

c) Les systèmes à ultrasons

Un signal acoustique qui se propage au sein d'un fluide voit sa vitesse modifiée par le mouvement du fluide, ainsi, la vitesse augmente si le signal se propage dans le sens de l'écoulement et décroît en sens inverse. La différence entre ces deux vitesses est proportionnelle à la vitesse d'écoulement.

IV- EPURATION DES EAUX USEES

La mission de l'assainisseur ne se limite pas uniquement à la mise en place d'un réseau de collecteurs qui déplace les eaux polluées avec leurs nuisances vers l'extérieur de l'agglomération, mais il a également la noble tâche de protéger le milieu récepteur et de préserver la qualité de l'environnement.

La station d'épuration (STEP) permet de traiter les eaux polluées de manière à réduire considérablement leur degré d'altération pour qu'elles puissent être réutilisées ou rejetées dans le milieu récepteur sans impacts. Les normes de rejet (voir Annexe I) précisent les caractéristiques de ces eaux selon l'usage ultérieur et imposent par conséquent le niveau d'épuration à atteindre.

Les procédés d'épuration les plus couramment utilisées reposent sur le principe **biologique** (les micro-organismes absorbent la pollution), et se présentent selon deux systèmes différents :

Systèmes intensifs (ou systèmes compacts) : font appel à des technologies appropriées et nécessitent plus d'énergie.

Systèmes extensifs : font appel aux pouvoirs épurateur de la nature, mais nécessitent plus d'espace [4].

Une station d'épuration comprend en général les étapes de traitement suivantes :

- Prétraitements
- Traitements primaires
- Traitements physico-chimiques
- Traitements secondaires
- Traitements tertiaires
- Traitement des boues

a) Prétraitements

L'objectif principal de cette étape est de séparer de la phase liquide les matières solides grossières, parmi les étapes de prétraitements on peut citer : le dégrillage, le dessablage, déshuilage et le dégraissage.

a-1 Dégrillage

Il a pour but d'éliminer toutes les impuretés qui pourraient, par obstruction, provoquer dans les pompes des difficultés de fonctionnement, cette étape est très importante parce qu'elle permet de soumettre les eaux usées aux traitements ultérieurs sans trop de problèmes.

a-2 Dessablage

Les dessableurs sont utilisés pour la sédimentation de particules minérales contenues dans les eaux usées et ayant une taille de 0,2 à 2 mm. Selon le principe de fonctionnement on distingue

deux types de bassin de dessablage : Les dessableurs longitudinaux et les dessableurs circulaires [5].

a-3 Déshuilage et dégraissage

Des séparateurs d'huiles spéciaux ont été réalisés pour séparer l'huile minérale et les produits pétroliers provenant des eaux résiduaires des raffineries. La séparation des huiles se fait dans cette étape par flottation c'est pourquoi, il faut nettoyer aussi bien la surface que le fond du bassin. Pour le nettoyage on utilise des ponts racleurs et des racleurs à chaîne et à lames [5], la figure I-1 ci-dessous montre la photo d'un déshuileur utilisé dans l'épuration des eaux usées.



Figure I-1 : Photo d'un déshuileur utilisé dans l'épuration des eaux usées

b) Traitement primaire

Dans l'épuration des eaux usées, le traitement primaire est une simple décantation qui permet d'éliminer la majeure partie des matières en suspension. Les bassins de traitement primaire sont souvent de forme conique mais il existe d'autres types de décanteurs. Cette étape permet d'éliminer 70% environ des matières minérales et organiques en suspension qui se déposent au fond du bassin où elles constituent les boues dites "primaires".

Les performances de la décantation peuvent être améliorées en cas des eaux potables par l'ajout des produits chimiques (sulfate d'alumine, chlorure ferrique...) qui neutralisent les particules chargées, en augmentant ainsi la probabilité de collision entre les particules (coagulation floculation), ainsi que la formation des floccs par la suite facilement décantables. Cette étape permet d'éliminer 90 % des matières colloïdales [6].

c) **Traitement secondaire**

Il consiste à utiliser les bactéries pour éliminer les polluants restants. Cette étape est accomplie en forçant le mélange entre les eaux usées, les bactéries et l'oxygène, l'oxygène aide les bactéries à éliminer plus rapidement les polluants. L'eau est ensuite acheminée dans d'autres réservoirs où les particules solides se déposent à nouveau dans le fond, le traitement secondaire élimine entre 90 et 95% des polluants, soit un abattement de 85 à 90% de la DBO5 et 90 à 99% des bactéries coliformes selon la réaction suivantes [7] :

Eau usée + biomasse + oxygène ➡ Eau épurée + accroissement de la biomasse + gaz

d) **Traitement tertiaire**

L'expression «Traitement tertiaire» peut désigner plusieurs types de traitements ou différentes fonctions en vue d'atteindre un niveau de traitement de qualité supérieure à ce que l'on pourrait normalement atteindre d'un traitement secondaire. Le traitement tertiaire peut viser un enlèvement plus poussé pour des paramètres conventionnels comme les matières en suspension ou encore certains paramètres pour lesquels il y a peu d'élimination dans un traitement secondaire comme le phosphore, les nitrates ...etc.

Parmi les étapes qu'on peut trouver dans un traitement tertiaire :

- La déphosphoration
- La désinfection
- La dénitrification

d-1- Déphosphoration

Le phosphore contenu dans les eaux usées domestique constitue un élément nutritif susceptible d'entraîner une croissance excessive d'organismes végétaux (algues, plantes aquatiques) et causer l'eutrophisation du milieu récepteur. Pour être enlevé des eaux usées, le phosphore doit être fixé à des solides qui pourront être séparés de l'effluent au moyen d'un processus physique.

L'élimination du phosphore des eaux usées se fait essentiellement par précipitation chimique (sulfate d'alumine, chlorure ferrique, sulfate ferreux, chlorure ferreux, aluminat de sodium, chlorure d'aluminium prépolymérisé), par voie biologique (basée sur un traitement par culture en suspension ou par boues actives) et par l'utilisation des plantes aquatiques flottantes (utilisation de la jacinthe d'eau et la lenticule, ces deux plantes ont été utilisées au Etats-Unis et au Québec, les résultats trouvés sont encourageants) [8].

d-2- Désinfection

Les rejets d'eaux usées domestiques peuvent causer une contamination microbienne susceptible d'affecter une prise d'eau en aval ou de compromettre la pratique sécuritaire de nombreux usages de l'eau, comme la consommation de mollusques et les activités récréatives de

contact direct avec l'eau (dont la baignade, le ski nautique et la planche à voile) ainsi que le contact indirect avec l'eau (dont la pêche sportive, le canotage et la voile). La désinfection des eaux usées s'avère donc nécessaire.

La désinfection des eaux usées est exigée lorsque la protection des usagers du milieu récepteur le requiert et seulement durant les périodes de l'année où cette protection est nécessaire.

Le désinfectant choisi doit renfermer les caractéristiques suivantes :

- Efficace pour la plupart des micro-organismes pathogènes.
- N'engendre pas la formation de sous – produits indésirables.
- Non dangereux pour les humains et pour la vie aquatique.

Les moyens de désinfection des eaux usées les plus couramment utilisés, pour les eaux à utilisation spécifique, dans le monde sont la chloration, l'ozonation, les rayons ultraviolets ...etc.

d-3-Dénitrification

La dénitrification consiste à éliminer les nitrates présents dans un élément, en l'occurrence l'eau. L'élimination a lieu par la transformation des nitrates en gaz inerte, le processus peut s'opérer de façon naturelle selon le schéma :



La réaction globale de la dénitrification est la suivante [9] :



La dénitrification aura lieu par l'intermédiaire d'organisme vivant, des bactéries qui ont besoin d'oxygène pour leur propre respiration.

La thiobacillus denitrificans est une bactérie qui utilise l'oxygène des nitrates et réduit ces derniers en azote gazeux.

Ce processus a donc lieu lorsque la bactérie se trouve en présence de nitrates dans un milieu pauvre en oxygène. Plus le milieu est pauvre en oxygène, plus les bactéries vont trouver l'oxygène qui leur manque dans les nitrates.

Certaines plantes telles que la luzerne sont également propices à cette dénitrification naturelle [10].

La dénitrification naturelle suppose certaines conditions à savoir :

- Oxygène rare
- Alimentation en eau pas trop abondante
- Bactéries dénitrifiantes fragiles.

e) **Traitement des boues**

Les boues de stations d'épuration sont des produits résiduaux qui résultent du traitement des eaux usées dans les stations d'épuration. Au cours des traitements primaires et secondaires des boues sont produites. Elles sont classées en trois catégories :

- **Les boues primaires** : sont obtenues au niveau du décanteur primaire, après séparation physique des matières en suspension par décantation, de nature fortement organique.
- **Les boues secondaires** : proviennent des traitements biologiques des eaux usées.
- **Les boues mixtes** : correspondent au mélange des boues primaires et secondaires.

Les constituants des boues les plus importants sont :

- la matière organique
- Les nutriments
- Les pathogènes
- Les métaux
- Les composés organiques traces.

Les étapes de traitement des boues sont les suivantes [11] :

e-1 Epaissement

C'est une étape de réduction du volume des boues, elle est réalisée :

- **Soit par décantation** : les boues sont introduites dans un épaisseur où le temps de séjour est élevé.
- **Soit par flottation** : les microbulles d'air injectées se fixent aux particules de boues et remontent en surface puis elles sont raclées.

e-2 Stabilisation

A pour objectif de réduire le pouvoir fermentescible des boues et leur nuisance olfactive. Elle est effectuée soit par digestion anaérobie, soit par digestion aérobie thermophile, soit par stabilisation chimique (utilisation de la chaux), soit par compostage.

e-3 Conditionnement

C'est une étape qui conduit à l'élimination d'environ 40 à 50 % de la phase liquide, elle est réalisée par centrifugation, par filtration ou par séchage.

e-4 Elimination finale

Les boues issues de traitement des eaux usées posent actuellement de réels problèmes environnementaux et économiques pour les collectivités locales, plusieurs filières d'élimination sont actuellement proposées aux producteurs de boues urbaines [12].

Le tableau I-1 ci-dessous illustre quelques filières d'élimination des boues générées par l'épuration des eaux usées et les quantités de boue produites/an en Europe et aux Etats-Unis.

**Tableau I-1 : Filière de production et d'élimination de boues en Europe et aux Etats Unis
(Duvand et coll., 1999)**

Pays	Population en millions d'habitants	Production de boue 10 ³ t MS/an	Filière d'élimination en %			
			Mise en décharge	Incinération	Epandage	Autres*
Allemagne	82	2700	48	11	40	1
Autriche	8	200	32	33	22	13
Belgique Flandre	6	45	60	20	20	0
Belgique Wallonie	3	15	10	0	90	0
Danemark	5	200	13	20	67	0
Espagne	39	703	25	5	47	24
Finlande	5	150	38	0	31	31
France	58	850	25	15	60	0
Grèce	11	80	90	0	10	0
Irlande	4	43	42	0	12	46
Italie	57	800	81	1	18	0
Luxembourg	0.40	8	30	0	70	0
Pays-bas	16	350	48	24	4	24
Portugal	10	25	29	0	11	60
Royaume-uni	59	1100	11	10	46	22
Suède	9	240	35	0	35	10
Suisse	7	210	0	55	45	0
Total Europe	377	7719	38	11	40	11
Etats-unis	267	8000	39	17	55	17

(*) : Rejet en mer, eau de surface, compost.

- **La mise en décharge** : après une étude géologique, les boues sont mises dans un terrain de grande surface, les inconvénients de ce procédé est l'absence de réduction du volume des déchets et le danger de mettre en décharge certains produits toxiques.

- **L'incinération** : ce traitement fait appel à des réactions de combustion qui mettent en œuvre des phénomènes d'oxydation.

- **L'épandage agricole** : ce procédé consiste à épandre des boues préalablement stabilisées sur des terres agricoles pour tirer parti de leur pouvoir fertilisant. L'épandage est encadré par une réglementation stricte, qui fixe les modalités techniques et administratives, ainsi que la traçabilité.

La présentation des principales techniques d'élimination des boues ne saurait aujourd'hui être complète sans aborder les notions des risques sanitaires et impacts environnementaux [13], le tableau N° I-2 montre les risques sanitaires potentiels et impacts environnementaux apportés par le type d'élimination des boues d'épuration des eaux usées.

Tableau I-2 : Risques sanitaires potentiels et impacts environnementaux apportés par le type d'élimination des boues d'épuration. (Mathevon, 1999)

Type d'élimination	Risques sanitaires potentiels	Principaux impacts environnementaux défavorables
Mise en décharge	<ul style="list-style-type: none"> ○ Inhalation de composés volatils et gazeux. ○ Ingestion d'eaux souterraines ou de surface contaminées. 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Effet de serre. ○ Dispersion de substances toxiques dans l'air ○ Acidification
Incinération	<ul style="list-style-type: none"> ○ Inhalation de polluants émis dans l'atmosphère. ○ Ingestion de produits animaux ou végétaux contaminés après rejet et dépôt atmosphériques 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Dispersion de substances toxiques dans l'air. ○ Impact des toxiques sur les écosystèmes aquatiques ○ Utilisation des ressources naturelles.
Epandage	<ul style="list-style-type: none"> ○ Ingestion de produits végétaux et animaux avec polluants bioaccumulés. ○ Inhalation ○ Contact dermique avec les boues ○ Ingestion d'eaux souterraines ou de surface contaminées. 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Impact sur les écosystèmes terrestres. ○ Dispersion de substances toxiques dans l'air.

V- METHODES D'EPURATION DES EAUX USEES

Les méthodes d'épuration des eaux usées sont divisées en deux catégories :

* *Les techniques intensives*

- Lits bactériens
- Disques biologiques
- Boues activées
- Biofiltration ou filtration biologique accélérée

* *Les techniques extensives*

❖ **Les techniques extensives à culture libre**

- Lagunage naturel
- Lagunage à macrophytes
- Lagunage aéré

❖ **Les techniques extensives à culture fixe**

- Les filtres plantés de roseaux à écoulement horizontal.
- Les filtres plantés à écoulement vertical.
- L'infiltration percolation.

V-1 Les techniques intensives

V -1-1 – Lits bactériens

Le principe de ce procédé consiste à faire ruisseler les eaux usées, préalablement décantées sur une masse de matériaux poreux ou caverneux qui sert de support aux micro-organismes (bactéries) épurateurs.

L'aération est pratiquée soit par tirage naturel soit par ventilation forcée. Il s'agit d'apporter l'oxygène nécessaire au maintien des bactéries aérobies en bon état de fonctionnement. Les matières polluantes contenues dans l'eau et l'oxygène de l'air diffusent, à contre courant, à travers le film biologique jusqu'au micro-organisme assimilateurs. Le film biologique comporte des bactéries aérobies à la surface et des bactéries anaérobies près du fond. Les sous-produits et le gaz carbonique produits par l'épuration s'évacuent dans les fluides liquides et gaz [14].

La figure I-2 montre le schéma d'un lit bactérien utilisé pour l'épuration des eaux usées.

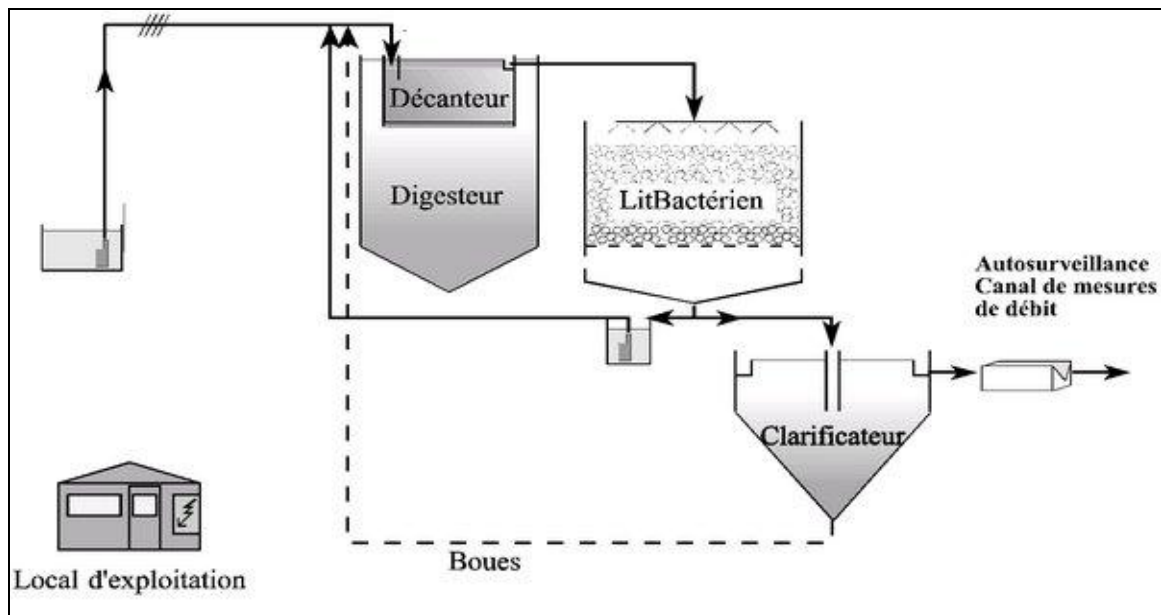


Figure I-2 : Filière d'épuration des eaux usées par un lit bactérien

V-1 -2 – Disques biologiques ou biodisques

Le procédé de traitement des eaux usées par des disques biologiques ou biodisques, est un procédé de traitement biologique à cultures fixées. Le réacteur biologique est constitué de plusieurs disques minces en plastique montés sur un axe horizontal. Les micro-organismes responsables de la dégradation de la matière organique sont fixés naturellement sur les disques et forment un biofilm d'une épaisseur d'environ 1 à 4 mm. Environ 40% de la surface des disques est immergée.

Le mouvement rotatif des disques autour de l'axe expose alternativement la biomasse à l'atmosphère et aux eaux usées permettant ainsi l'aération et le mélange des eaux usées. Les forces de cisaillement créées par le mouvement de rotation limitent l'épaisseur du biofilm et entraînent un détachement de la biomasse excédentaire, qui est ensuite séparée de l'effluent au moyen d'un décanteur secondaire.

Une étude comparative sur l'élimination de la pollution dissoute carbonée et azotée d'eau usée urbaine a été effectuée simultanément sur deux pilotes : Un lit bactérien et un réacteur à biodisque. Les résultats montrent une intensification des réactions d'épuration sur lit bactérien où un temps de séjour inférieur à 15 minutes permet une élimination de plus de 65% de la DCO soluble, 90% de la DBO₅ soluble et 80% de l'azote ammoniacal, des valeurs analogues de rendement sur les biodisques nécessitent un temps de séjour supérieur à 3 heures [15].

V-1-3- Le procédé d'épuration par boue activée

Les boues activées constituent l'étape de traitement secondaire dans les stations d'épuration, cette étape a pour but d'éliminer la charge carbonée par une épuration biologique de l'eau usée.

C'est un procédé mettant en œuvre un réacteur aérobie à biomasse en suspension. Il fut mis au point à Manchester en 1914 par ARDEN et LOCKETT (Guettier, 1994). Il reproduit industriellement l'effet auto réparateur des rivières, selon le mécanisme simplifié suivant :



La dégradation des éléments polluants par les micro-organismes (bactéries, protozoaires, métazoaires) était à la base du principe d'épuration par boues activées. Il est évident que la connaissance et la modélisation des cinétiques biologiques mises en jeu sont essentiellement utilisées pour assurer une bonne gestion des installations. Elles permettent l'estimation des capacités d'élimination de la pollution, de la production de biomasse et la demande en oxygène.

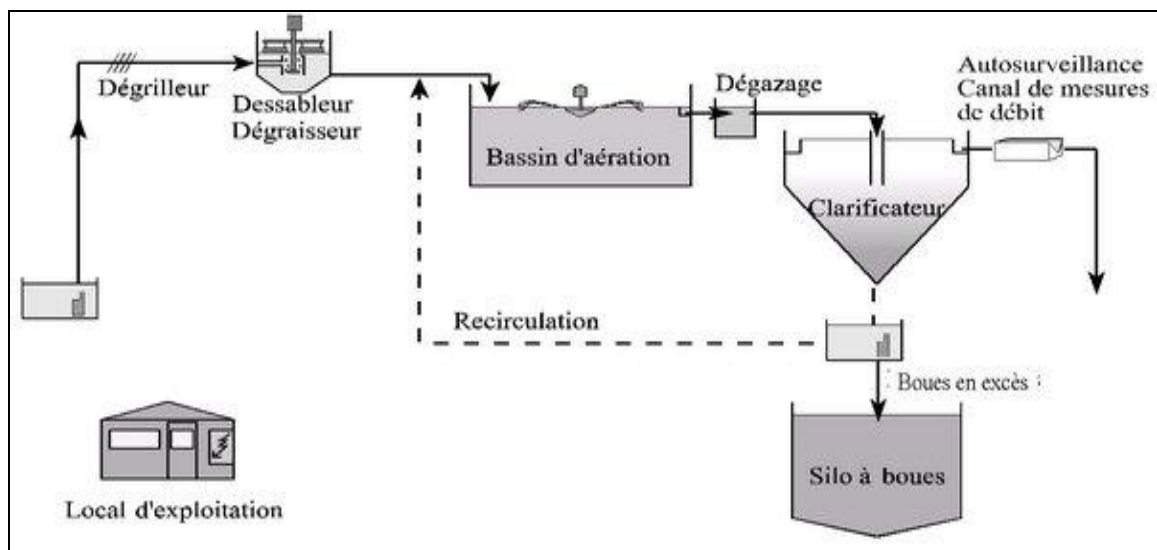


Figure I-3 : Filière d'épuration des eaux usées par boues activées

Les processus biologiques aérobie sont basés sur des transformations profondes des matières dissoutes, colloïdales, ou en suspension qui constituent le substrat. Ce procédé est actuellement le plus utilisé dans l'épuration des eaux usées [16].

La figure I-3 montre le schéma de la filière d'épuration des eaux usées par boue activée.

Le procédé d'épuration par boue activée consiste à mettre en contact dans un réacteur biologique aéré les eaux usées avec les micro-organismes en suspension. Le mélange eaux usées-flocs bactériens est appelé liqueur mixte. Après un temps de contact suffisant, cette liqueur est envoyée dans un décanteur, destiné à séparer l'eau épurée des boues. Ces dernières sont recyclées dans le bassin d'aération afin d'y maintenir une concentration élevée en biomasse.

Dans le bassin d'aération les micro-organismes s'agglomèrent sous forme de floes et se développent en utilisant la pollution comme substrat nécessaire à la production d'énergie et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes [17].

Les caractéristiques du procédé par boue activée sont les suivantes :

- ✓ Temps de séjour dans le bassin d'aération de 20 à 50 heures.
- ✓ Temps de séjour dans le clarificateur de 5 à 10 heures.
- ✓ Volume du bassin d'aération par équivalent habitant (Eqh) : $0,2 \text{ m}^3$.
- ✓ Volume du clarificateur par Eqh : $0,05$ à $0,1 \text{ m}^3$.
- ✓ Recirculation des boues : 5 à 10% des boues sont extraites du circuit chaque jour, en fonction de leur concentration dans le bassin d'aération et de la quantité présente dans le bassin de décantation.
- ✓ Production de boue par équivalent habitant et par jours : 30 à 60 g de matière sèche par jour soit 1 à 3 litres de boues non épaissies.
- ✓ Dans le réacteur biologique la biomasse doit être approximativement égale à 10 fois la quantité de matière organique entrante chaque jour.

V-1- 4 Le procédé d'épuration par filtration biologique accélérée

La biofiltration est une technique biologique ayant fait l'objet de nombreuses applications industrielles pour la dépollution des gaz ou de l'eau. Cette technique consiste à forcer le passage du gaz ou l'effluent à traiter au travers d'un matériau granulaire sur lequel sont fixés les micro-organismes épurateurs.

Les biofiltres permettent d'augmenter l'activité d'une culture bactérienne grâce à une plus grande surface d'échange avec le substrat et le dioxygène. En effet les micro-organismes sont fixés sur des supports granulaires de taille inférieure à 4 ou 5 mm avec une surface spécifique développée.

Les biofiltres peuvent être à flux ascendant ou à flux descendant selon le sens de l'eau et le sens du gaz d'aération, la régénération du support doit être effectuée par un lavage périodique. Les rendements de cette technique sont de l'ordre de 80 à 95% de DBO_5 et de 10 à 20 mg/l en MES [18].

V-2 Techniques extensives

V-2-1 Les techniques extensives à culture libre

V-2-1-1 Lagunage naturel

Le lagunage naturel est une technique d'assainissement des eaux usées par un système ouvert de bassins successifs (marais reconstitués) qui permet d'épurer complètement les matières organiques. Les micro-organismes qui sont à la base de la dépollution se développent en suspension dans des bassins dont la profondeur n'excède pas 1,2 m. Il convient de prévoir trois bassins en série.

La production de l'oxygène est assurée par des algues qui se développent naturellement dans les bassins et à partir du phénomène de la photosynthèse,

Le procédé permet d'obtenir des rendements d'élimination de la pollution de l'ordre de 70 à 80% et un très bon abattement de la pollution bactériologique [19]. La figure I-4 montre le schéma d'épuration des eaux usées par lagunage naturel.

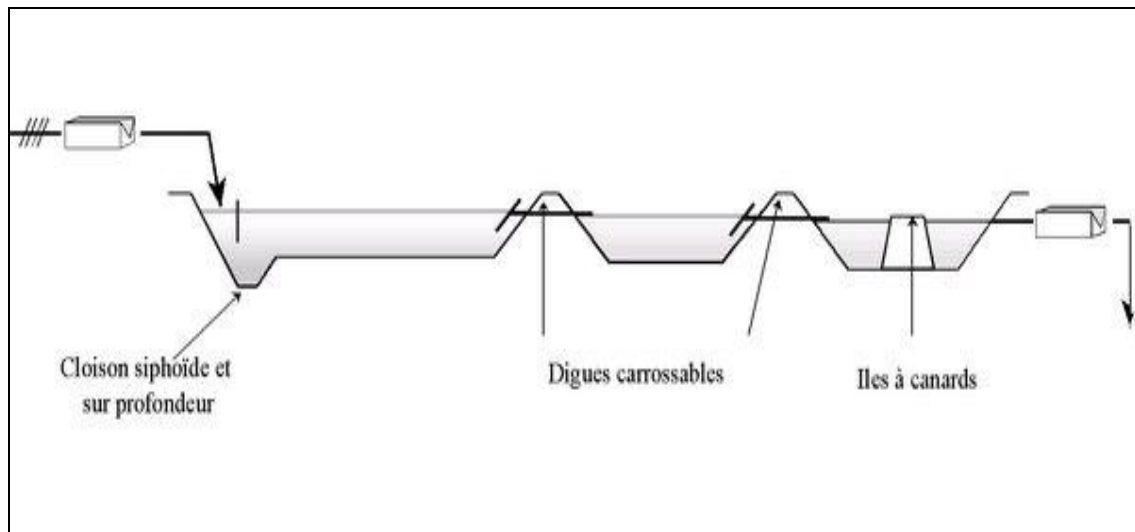


Figure I-4 : Filière d'épuration des eaux usées par lagunage naturel

V-2-1-2 Lagunage à macrophytes

Dans la lagune vit des algues macroscopiques ce que veut dire qu'elles sont visibles à l'œil nu, vivent aussi, dans le bassin, des plants aquatiques. Les algues ont toujours le même rôle. Les plantes aquatiques puisent également les sels minéraux indispensables à leur croissance et permettent aussi le développement de micro-organismes qui se nourrissent des plantes elles-mêmes, et des éléments dissous dans l'eau. Parmi ces plantes : iris, roseaux, joncs, phragmites, lentilles d'eau, jacinthe d'eau [20].

L'épuration des eaux usées domestiques par lagunage à macrophytes abouti à des rendements satisfaisants où on obtient un abattement de 87% de la DCO et une réduction de 95% des MEST, l'abattement de la charge bactérienne exprimée par les bactéries témoins de la contamination fécale peut atteindre jusqu'à 2 Ulog « 10^2 germes » pour un temps de séjour de 7 jours et un abattement de 100 % des œufs d'helminthes [21].

V-2-1-3 Lagunage aéré

C'est une technique d'épuration biologique des eaux usées par culture libre avec un apport artificiel d'oxygène.

Dans l'étage d'aération, les eaux usées sont dégradées par des micro-organismes qui consomment et assimilent les nutriments. Le principe de base est le même que celui des boues activées avec une densité de bactéries faible et l'absence de recirculation.

L'oxygénation est assurée par un aérateur de surface ou insufflation d'air, la consommation électrique de chacun de ces deux procédés est similaire à celle d'une boue activée.

La décantation est assurée principalement par une ou deux simples lagunes, les matières en suspension s'agglomèrent lentement sous forme de boue, ces dernières doivent être régulièrement extraites.

Il existe deux formes de lagunage aéré :

* **Le lagunage aéré strictement aérobic** : nécessite une aération suffisante pour maintenir le bassin en aérobiose, (Cas peu utilisé car il consomme beaucoup d'énergie).

* **Le lagunage aéré aérobic/anaérobic facultatif** : dans ce procédé Il y a formation de dépôt qui évolue en milieu anaérobic.

Le lagunage aéré se différencie des boues activées par l'absence d'un maintien d'une concentration fixée de micro-organisme, cela conduit à prévoir des temps de séjour plus longs.

Ce procédé à un bon comportement vis-à-vis des effluents dilués ou si les débits ne sont pas bien équilibrés. Les étapes de lagunage aéré sont :

* **Les prétraitements** : Dégrillage, Dessablage, Dégraissage.

* **Les lagunes** : lagune d'aération, lagune de décantation et lagune de finition, cette dernière a pour rôle d'extraire de l'azote et du phosphore.

L'étanchéité des bassins est assurée par des géomembranes pour limiter les risques d'infiltration des eaux usées vers les nappes, les rendements épuratoires sont de 90% pour la DBO5, 80 % en DCO, 85% de MES et de 50 à 60 % pour l'azote et le phosphore, on note également un abattement des germes pathogènes de 3 à 4 Ulog « 10^3 à 10^4 germes » [22].

V-2-2 Techniques extensives à culture fixée

V-2-2-1 Filtres plantés de roseaux à écoulement horizontal

Un filtre planté à écoulement horizontal sous surface est un grand canal rempli de gravier et de sable sur lequel la végétation aquatique est plantée. Comme l'eau usée coule horizontalement à travers le canal, le matériau filtrant filtre les particules et les micro-organismes dégradent la matière organique.

Le niveau d'eau dans un filtre planté à écoulement sous surface est maintenu de 5 à 15 cm en dessous de la surface pour assurer un écoulement souterrain. Le lit devrait être large et peu profond de sorte que le chemin d'écoulement de l'eau soit maximisé. Une zone d'admission devrait être utilisée pour distribuer également l'écoulement. Le traitement primaire est essentiel pour éviter le colmatage et assurer un traitement efficace.

Le lit devrait être garni d'un revêtement imperméable (argile ou géotextile) pour empêcher l'infiltration dans le sous sol. Un gravier petit, rond et de taille égale comprise entre 3 et 32 mm de diamètre est généralement employé pour remplir le lit à une profondeur de 0,5 à 1 m.

Pour limiter le colmatage, le gravier devrait être propre et exempt de fines particules, les eaux à traiter devraient subir un traitement primaire avant d'entrer dans le filtre et le matériau filtrant nécessite un remplacement tous les 8 à 15 ans. L'efficacité de l'abatement du filtre est en fonction de la superficie et de la section [23].

Dans les filtres à écoulement horizontal, le massif filtrant est réparti sur toute la largeur et la hauteur du lit par un système répartiteur situé à une extrémité du bassin, il s'écoule ensuite dans un sens principalement horizontal au travers de substrat. La plupart du temps, l'alimentation s'effectue en continu car la charge organique apportée est faible. La variété la plus utilisée est le roseau *Phragmites Australis* en raison de sa vitesse de croissance de développement racinaire et de sa résistance aux conditions de saturation du sol, la plantation peut se faire à l'aide de graines, de jeunes pousses ou de rhizomes avec une densité de l'ordre de 4 par m² [24].

La figure I-5 montre le schéma d'un filtre planté à écoulement horizontal utilisé pour l'épuration des eaux usées.

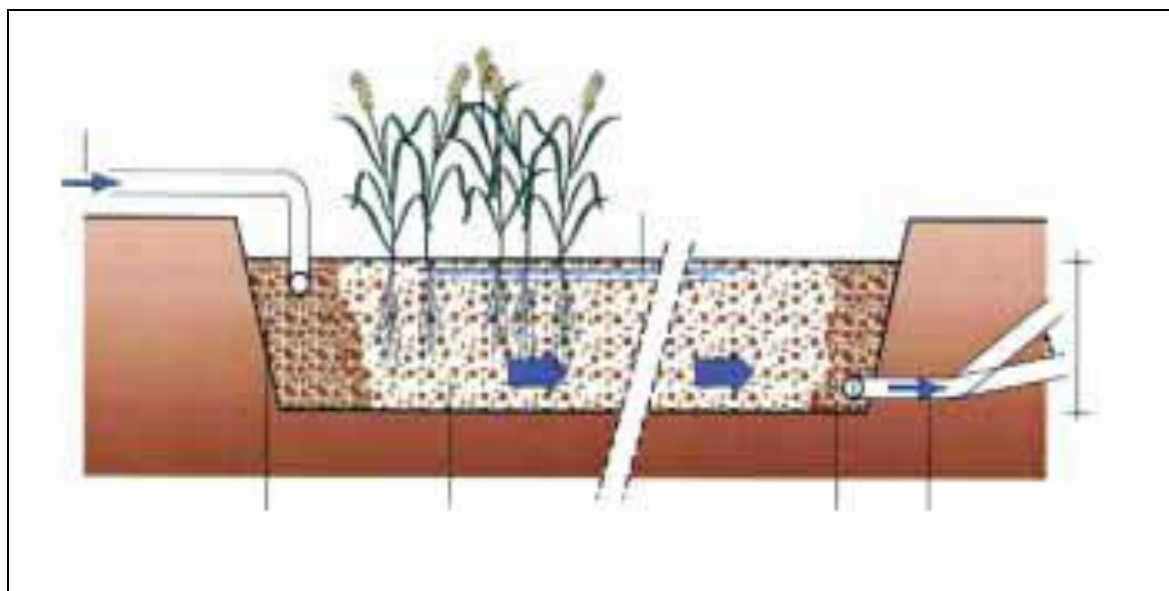


Figure I-5 : Schéma d'un filtre planté à écoulement horizontal utilisé pour l'épuration des eaux usées

V-2-2-2 Filtres plantés à écoulement vertical

Le principe des filtres verticaux consiste à admettre les eaux usées, sans traitement préalable, sur un massif de gravier planté de roseaux (*Phragmites Australis*). Les bactéries épuratrices sont fixées sur les grains de sable, sur les rhizomes des roseaux et la couche de boue de surface. Elles se développent et dégradent la pollution.

Le filtre planté de roseaux est généralement composé de deux étages : le premier retient les particules solides et débute le traitement, le second affine l'épuration. Le dispositif est alimenté de façon séquentielle grâce à la présence d'un réservoir de chasse placé en tête permettant d'assurer une

alimentation homogène sur l'ensemble de la surface du filtre. Cette filière a de bon rendement sur la matière organique et traite partiellement l'azote. Le procédé est recommandé pour une population de 50 à 1000 équivalents habitants, globalement $10 \text{ m}^2/\text{eqh}$. L'exploitation et l'entretien sont simples peuvent être confiés à l'employé communal [25].

La figure I-6 montre le schéma d'un filtre planté à écoulement vertical utilisé pour l'épuration des eaux usées.

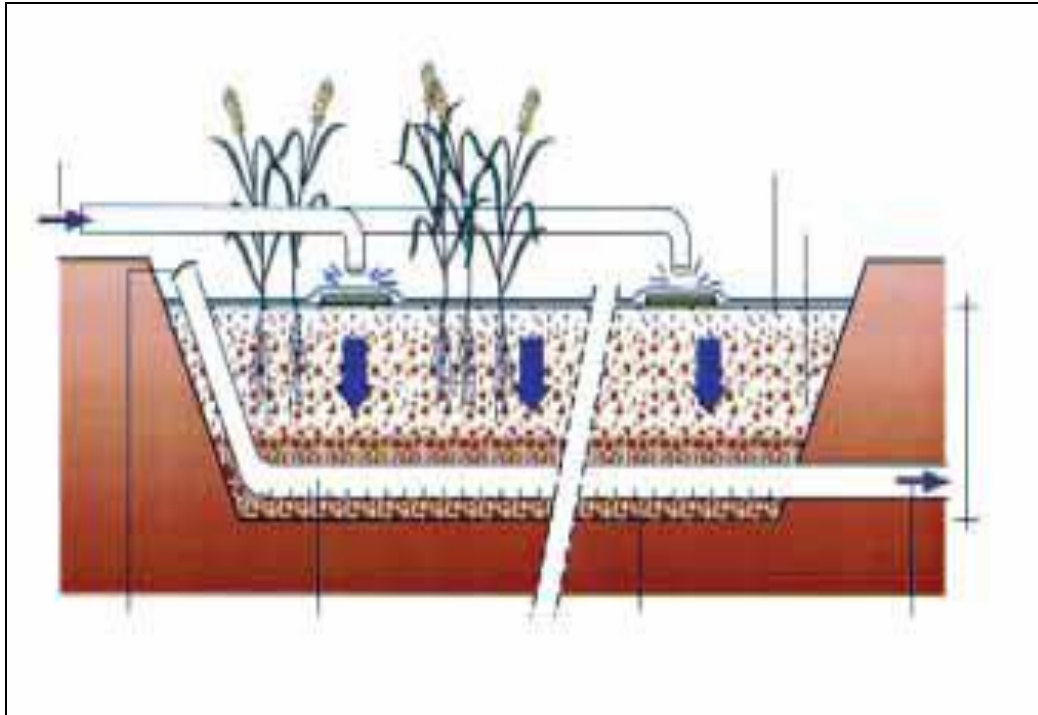


Figure I-6 : Schéma d'un filtre planté à écoulement vertical utilisé pour l'épuration des eaux usées

Le tableau I-3 montre les caractéristiques qualitatives de l'eau traitée en utilisant le procédé extensif par un filtre planté à écoulement vertical utilisé pour l'épuration des eaux usées.

Tableau I-3 : Caractéristiques de l'eau traitée pour une eau usée épurée par un filtre planté à écoulement vertical.

Paramètres	Caractéristiques de l'eau traitée
DCO	90 mg/l à 125 mg/l
DBO₅	25 mg/l à 35 mg/l
MES	25 mg/l à 40 mg/l
NTK + NO₃⁻	40 mg/l à 80 mg/l
NK	10 mg/l à 30 mg/l
Phosphore total	30%

V-2-2-3 Infiltration-percolation

L'infiltration percolation a vu le jour aux Etats-Unis après la guerre mondiale précisément en 1949 [26]. En 1981, L'Environmental Protection Agency recense plus de 320 installations à travers les Etats-Unis. La première installation française est celle de Port Leucate en 1981. Cinquante six installations y étaient répertoriées en 1991. Au Maroc, à partir des années 80, des systèmes extensifs plus économiques sont plus performants sur le plan des abattements sanitaires ont étaient réalisés. Les expérimentations réalisées sur les systèmes naturels d'épuration pendant plus de 10 ans sont riches de renseignements. Il en ressort que les traitements par filtration sur colonnes du sol, s'avèrent très efficaces et qu'il constitue une alternative au lagunage dans beaucoup de petites communes.

Parmi les formes d'épuration par le sol les plus utilisées l'irrigation extensive, l'épandage par ruissellement et l'infiltration-percolation [27].

Le tableau I-4 ci-dessous montre les caractéristiques et les performances des principaux modes de traitement par le sol utilisés pour l'épuration des eaux résiduaires urbaines.

Tableau I-4 : Les caractéristiques et performances des principaux modes de traitement par le sol des eaux résiduaires urbaines [28]

Traitement	Charge hydraulique Annuelle (m/an)	Charge hydraulique Journalière (mm/jour)	Prétraitement nécessaire	Qualité de l'eau traitée (mg/l)		
				MES	DBO ₅	NTK
Irrigation	0,5 à 3	3 à 10	Décantation primaire	< 5	< 5	3-5
Infiltration percolation	4 à 50	20 à 200	Décantation primaire	< 5	< 5	10
Ruissellement Contrôlé	1 à 10	10 à 30	Dégrillage	< 20	< 15	5

L'infiltration-percolation est une technique non conventionnelle d'épuration des eaux résiduaires, le principe de cette technique consiste à infiltrer, après décantation, l'effluent à épurer à travers un massif de sable. Ce dernier constitue un réacteur aérobie à biomasse fixée, le sable sert de support à une filtration biologique [29]. Ce procédé est adapté à des contextes géographiques spécifiques tel que :

a) Zones sans exutoire

Dans les régions à sous-sol calcaire, de nombreuses communes ne disposent pas de cours d'eau permanent où rejeter leurs eaux usées. Celles-ci n'ont pas d'autres issues que le milieu souterrain. L'infiltration percolation est un moyen économique pour gérer le rejet des eaux usées en préservant la qualité des eaux souterraines.

b) Les franges littorales

La nappe phréatique du cordon dunaire est choisie comme le milieu récepteur des eaux usées de préférence à la mer et aux étangs littoraux, de manière à préserver la qualité des eaux de baignade et les activités de loisir. Les sables dunaires constituent un milieu très favorable à l'épuration.

c) Les plaines alluviales

Le traitement par infiltration-percolation protège les eaux de baignade en évitant les rejets directs en rivière des eaux usées traitées en station d'épuration. L'infiltration des effluents dans des massifs sableux suffisamment épais assure une bonne élimination de la pollution microbienne.

- **Mécanismes d'épuration par infiltration percolation**

Au niveau d'un filtre à sable, utilisé dans le procédé d'infiltration percolation, plusieurs réactions peuvent avoir lieu, parmi ces réactions :

- **la filtration**

Les solides en suspension ainsi retenus par le milieu poreux s'y accumulent au niveau des premiers centimètres du support filtrant. Elle permet d'obtenir une bonne élimination des bactéries, de la couleur, de la turbidité et de l'odeur.

- **Échange d'ions**

C'est un processus réversible d'échange de cations et d'anions entre phase solide et phase liquide ou entre les phases solides présentant un contact étroit. Il s'agit d'un procédé par lequel, une substance insoluble attire un ion positif ou un ion négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe [30].

- **Adsorption**

C'est la fixation ou la rétention d'ions libres, d'atomes ou de molécules à une surface donnée. L'adsorption est la conséquence des interactions physico-chimiques qui se produisent à la surface de l'adsorbant. Elle permet la fixation des substances responsables de : la couleur, le goût, l'odeur...etc., ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables à la surface du support d'une manière physique et chimique [30].

- **Oxydo-réduction**

Généralement en cas de l'azote, en aérobiose c'est le phénomène d'oxydation qui domine (cas de nitrification), en anaérobiose on assiste à la réduction (cas de la dénitrification).

- **Biodégradation**

L'oxygène et les nutriments véhiculés par l'eau usée à traiter favorisent la croissance et la multiplication des micro-organismes. Ces derniers ont un rôle très important dans la dégradation des composés organiques retenus par le support filtrant. Les micro-organismes responsables de l'épuration sont fixés autour du support filtrant en formant un biofilm.

Une station d'épuration par infiltration-percolation comprend, un prétraitement, une décantation, un stockage et une alimentation séquentielle des filtres et des unités d'infiltration.

La figure I-7 illustre le schéma du procédé d'infiltration percolation utilisé pour l'épuration des eaux usées.

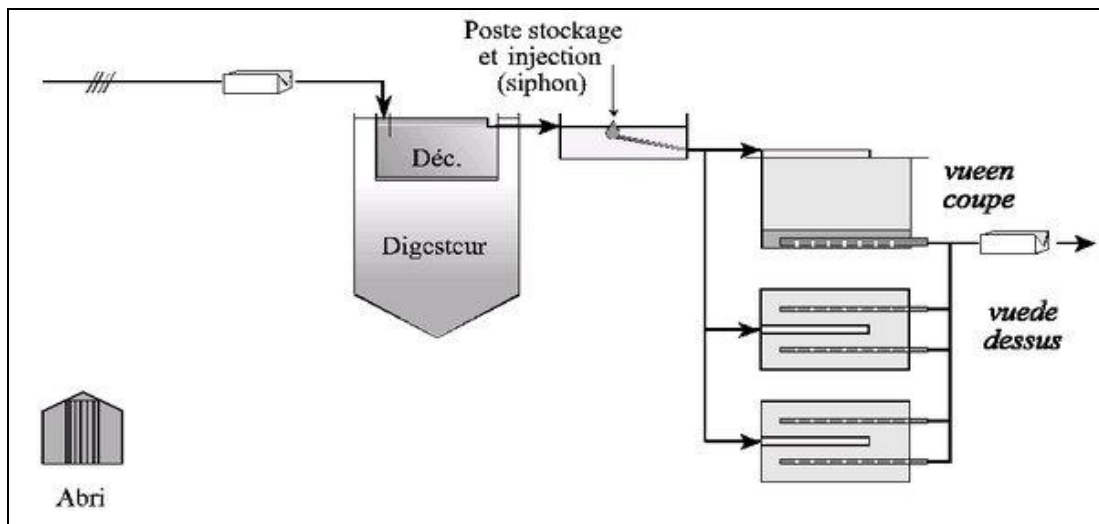


Figure I-7 : Schéma du procédé d'infiltration-percolation utilisé pour l'épuration des eaux usées

Les massifs filtrants sont constitués par des sables dunaires en place, des sables rapportés calibrés ou par des matériaux alluvionnaires en place. La surface des massifs filtrants est déterminée sur la base de $1,5 \text{ m}^2$ par habitant pour un traitement secondaire, elle est subdivisée en au moins deux unités d'infiltration de manière à permettre l'alternance des phases de fonctionnement et de séchage. L'épaisseur de sable peut varier de 0,7 à 3 m. Une épaisseur importante est généralement requise pour permettre un abattement microbiologique significatif.

Le système d'alimentation des unités d'infiltration détermine les performances épuratoires d'une installation, ce système doit assurer la répartition uniforme de l'eau sur la surface d'infiltration, plusieurs techniques d'alimentation sont utilisées à savoir la technique de submersion temporaire, la technique par tourniquet hydraulique et la technique d'irrigation par aspersion.

La ré-oxygénation du massif filtrant est assurée par des échanges gazeux entre l'atmosphère et les interstices du sable lorsque la plage d'infiltration est laissée à sec entre deux apports d'eau ou pendant les périodes de repos. Les lits d'infiltration sont alimentés en alternance (jours de repos-jours de fonctionnement). Au cours des périodes de repos, les bactéries consomment leurs réserves et leur nombre décroît, ce qui empêche un engorgement du massif sableux [31].

Le procédé d'infiltration percolation a donné des résultats encourageants sur l'élimination des matières en suspension (avec un abattement qui peut aller jusqu'à 98%), l'élimination des matières organiques (avec un abattement de 85 à 94% de DCO et un abattement de 96% de DBO_5), l'élimination de l'azote ammoniacale, et sur l'élimination des micro-organismes pathogènes contenus dans les eaux usées [32].

Au Maroc, la première station pilote a été construite à Ben Sergao dans la région du sud, précisément à Agadir entre 1984 et 1988. Les résultats expérimentaux de celle-ci ont abouti à la construction de la station expérimentale dans le même site en 1989. Une autre station a été

construite dans la commune de Drarga à 20 km au sud de la Wilaya du Grand Agadir, et en 2005 la grande station de M'zar a vu le jour. Cette dernière traite les eaux usées urbaines du Grand Agadir. Les eaux épurées sont utilisées dans l'irrigation.

Des stations d'épuration qui fonctionnent par le procédé d'infiltration-percolation, existent dans d'autres pays comme l'Espagne, la France et la Tunisie.

La technique d'infiltration-percolation est une technique bien adaptée aux petites et moyennes collectivités, elle ne nécessite pas d'énergie si la topographie des lieux le permet et la qualité de l'eau traitée est meilleure que celle de lagunage. La main-d'œuvre est moins nombreuse et moins spécialisée que les techniques intensives. Les coûts d'investissements sont inférieurs à d'autres techniques et les conditions d'exploitation sont simples.

Les inconvénients de ce procédé sont : l'odeur (éliminée par le choix du site de la station), la faible élimination de l'azote par dénitrification et le problème le plus important est celui du colmatage des bassins d'infiltration qui peut être éliminé par grattage de la surface superficielle.

La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles).

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien pour la santé humaine, qu'animale ou végétale.

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs d'élimination des métaux lourds par le procédé d'infiltration-percolation, les essais expérimentaux sont réalisés sur cinq éléments à savoir le cadmium, le plomb, le chrome, le zinc et l'arsenic.

Avant d'aborder le sujet en question on donne un aperçu sur les métaux lourds : définitions, origines, toxicité,....

B- METAUX LOURDS

I - DEFINITIONS

La notion d'éléments traces métalliques ou (ETM) tend à remplacer celle de métaux lourds qui a été et qui reste un concept mal défini car associant des métaux toxiques réellement lourds à d'autres l'étant moins.

L'abondance moyenne globale normalisée de l'élément dans la roche de la croûte est dite «valeur Clarke», elle représente pour un métal donné dans le sol ou dans le sédiment ou dans un matériau géologique sa teneur moyenne dans le monde dans ce substrat [33].

La notion de métaux lourds est un concept factuel, industriel, avant tout empirique, sans définition scientifique précise ni technique, selon le sénat français l'appellation métaux lourds est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique ni application juridique [34].

Certains auteurs définissent les métaux lourds comme les éléments métalliques ayant une masse volumique supérieure à une valeur de densité (cette valeur varie entre 4000 kg/m³ et 5000 kg/m³).

D'autres définissent comme métaux lourds les éléments métalliques compris entre le cuivre et le plomb dans le tableau périodique des éléments (excluant donc le fer et le chrome). Pour d'autre il s'agit de tous les éléments métalliques à partir de la quatrième période du tableau périodique [34].

Dans le droit européen et dans le cadre des directives sur les déchets, on entend par « substance dangereuse » une substance qui a été ou sera classée comme dangereuse par la directive 67/548/CEE ou par ses modifications ultérieures. Par « métal lourd » on entend tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome (VI), de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain, ainsi que des matériaux sous forme métallique, pour autant qu'il soient classés comme « substance dangereuse ».

Les éléments traces métalliques jouent un rôle important dans la vie quotidienne. Le tableau N° : I-5 ci-dessous montre certains métaux ainsi que leur utilisation dans la vie quotidienne [35].

D'après le tableau les métaux sont largement utilisés dans le domaine industriel, agricole (comme fongicide), thérapeutique (amalgame dentaire) que dans les processus biologiques (comme oligo-éléments).

Tableau I-5 : Quelques métaux et leur utilisation [35]

Métal	Utilisation
Fer	Processus biologique, aciers, aciers inoxydables.
Plomb	Batteries d'accumulateurs, les tuyauteries, les soudures, les peintures anti-corrosion
Mercure	Amalgames dentaires, piles électriques.
Uranium	Quilles de certains bateaux, les munitions anti-blindage.
Chrome	Chromage de pièces (pigment rouge)
Cuivre	Processus biologiques (oligo-éléments), domaine électrique, comme fongicide.
Argent	Bijouterie, la photographie argentique, les miroirs, domaine électrique et électronique, les monnaies et médailles.
Or	Bijouterie, objets précieux, les contacts électriques, en dentisterie
Zinc	Processus biologiques (oligo-éléments), la galvanisation de l'acier
Titane	Réacteurs chimiques (inerte chimiquement)
Nickel	Pour les aciers inoxydables

II – ORIGINES DES METAUX LOURDS

La pollution par les métaux lourds se fait par deux voies, les apports naturels proviennent de l'érosion naturelle des sols caractérisés par leur niveau géochimique, ils s'y ajoutent l'érosion des sols agricoles déjà contaminés par les retombées atmosphériques, l'autre voie est : les apports anthropiques qui proviennent des activités urbaines et industrielles et par l'utilisation des fertilisants dans l'agriculture [36].

Dans le globe terrestre, on trouve 94 éléments naturels que le système périodique a classé de l'hydrogène (nombre atomique = 1) au plutonium (nombre atomique = 94), de point de vue chimique, 71 éléments sont des métaux ; parmi eux, une soixantaine sont considérés comme métaux lourds.

Les métaux lourds sont donc des composants indispensables de notre terre et de tout ce qui s'y développe. Ils sont présents partout, mais leurs concentrations peuvent varier, ils peuvent aller de quelques dizaines de grammes par kilo (exemple le fer) à une fraction de picogramme par kilo (platine, iridium).

Dans la nature, certains métaux se présentent sous forme brute ou libre, mais généralement, ils sont connus comme minéraux, le plus souvent dans des liaisons insolubles avec l'oxygène, les silicates, carbonates, sulfures, phosphates...etc. [35]

III – TOXICITE ET TECHNIQUES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS

Certains métaux sont indispensables à la vie, parmi les plus abondants, on trouve le fer et le zinc, d'autres ne sont essentiels qu'à faible dose, comme le cuivre et le cobalt, ce sont des oligo-éléments.

Par contre, quelques métaux sont toxiques pour les organismes vivants (Homme, animaux, plantes, microbes) c'est-à-dire dangereux pour leur survie. En plus de leur grande toxicité, certains de ces métaux s'accumulent fortement dans les organismes vivants, et de ce fait, se retrouveront dans la chaîne alimentaire, on parlera de bioaccumulation [37].

Parmi ces métaux toxiques bioaccumulables, quelques uns présentent une forte attirance pour un élément minéral qui n'est pas un métal (ne conduise pas le courant électrique) comme le soufre, sulfure de dihydrogène (H-S-H), les sulfures ou composés organiques à fonction thiol R-S-R (cystéine, glutathion, protéines à fonction thiol) ce qui provoque la précipitation des protéines soufrées [37].

Dans cette partie, nous allons étudier la toxicité de certains métaux qui font l'objet de notre étude expérimentale, ces métaux sont :

- Le cadmium (Cd)
- Le plomb (Pb)
- Le chrome (Cr)
- Le zinc (Zn)
- L'arsenic (As)

III-1 Le cadmium

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48, c'est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320.9°C et bout à 767°C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique est de 8650 Kg/m³, il résiste à la corrosion atmosphérique raison pour laquelle il est utilisé pour le revêtement des métaux ferreux (couche protectrice).

Le cadmium provient du milieu naturel et également de sources industrielles et agricoles, les denrées alimentaires sont la principale source d'exposition au cadmium pour la population des non fumeurs [38].

Le cadmium est essentiellement un sous produit qui se forme durant l'exposition minière, la fusion des métaux et le traitement des minerais de zinc, de plomb et du cuivre, 10 % environ du cadmium est obtenu durant le recyclage du fer et de l'acier.

La majeure partie du cadmium sert à la fabrication de piles et une quantité moindre entre dans la fabrication de stabilisants du plastique, de placages, de revêtement et de pigment. Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS) l'exposition quotidienne au cadmium par le biais des aliments se situe entre 0,12 et 0,49 µg/Kg/jour aux Etats-Unis, en Allemagne, au Royaume uni et en suède, alors que la consommation de cigarettes entraîne une exposition de l'ordre de 2 à 4 µg de cadmium par paquet [39].

Un grand nombre d'effets nocifs sur la santé ont été associés à une exposition aigue ou chronique au cadmium.

III-1-1 Effets du cadmium sur les êtres vivants

Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio-accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier beaucoup entre les organismes aquatiques, les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistant à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce.

L'adsorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture, les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon important, les concentrations en cadmium du corps humain. Parmi les aliments riches en cadmium : le foie, les champignons, les moules, les mollusques et les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées [40].

Parmi les effets du cadmium sur la santé on peut citer :

- Les lésions rénales et le cancer du poumon figurant parmi les plus graves effets du cadmium sur la santé. Une étude récente menée en 2003 par M.D.Johnson et ses collègues de l'université Georgetown a montré que le cadmium pourrait exercer un puissant effet oestrogénique [39].
- Du cadmium concentré dans le corps provoque une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes dans le système nerveux.
- Les reins expulsent normalement les toxines dans l'urine qu'ils fabriquent, mais le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps.
- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants.
- Fracture des os.
- Stérilité
- Problème du système nerveux central, désordre psychologique [41].
- Problème au niveau du système immunitaire.
- Altération de l'ADN et développement de cancer.

- Les fumés de tabac transportent le cadmium dans les poumons, le sang le transporte à travers le reste du corps où il peut se concentrer et augmenté ses effets.
- Chez les travailleurs dans l'industrie de raffinage des métaux, quand on respire du cadmium, cela peut endommager les poumons et même entraîner la mort [42].
- Les rayonnements ionisants (IR) et du cadmium conduit à la formation de dégâts à l'ADN augmentés par rapport aux effets des facteurs de stress uniques, donc la présence du cadmium module l'efficacité des systèmes de réparation de l'ADN provoquant ainsi l'augmentation de formation de lésion radio-induits à l'ADN et une diminution de la survie cellulaire [43].
- Le cadmium perturbe l'absorption du fer et du cuivre en entrant en compétition avec leurs transporteurs. Il se substitue au calcium et modifie la perméabilité membranaire cellulaire et intracellulaire.

A l'intérieur de la cellule, du fait de sa forte affinité pour les groupements thiols, il inhibe les enzymes contenant du zinc et perturbe la fonction respiratoire, le cadmium inhibe l'ARN polymérase et perturbe la synthèse protéique [44].

III-1-2 Techniques d'élimination du cadmium

Dans notre pays, la valeur maximale admissible du cadmium dans l'eau potable est de 3 µg/l (Norme marocaine de l'eau potable de 2006), 5 µg/l selon les normes européennes, américaines ou de l'organisation mondiale de la santé. Diverses réglementations fixent les teneurs maximales en cadmium dans les rejets industriels, les boues d'épuration. Pour satisfaire ces différentes normes, nombreuses méthodes d'élimination du cadmium ont été développé au cours de ces dernières années.

Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [45].

Une étude d'adsorption du cadmium sur deux argiles bentonitiques a été examinée, les essais réalisés montrent que les deux argiles bentonitiques sont capables d'éliminer le cadmium [46].

Une autre étude d'adsorption sur un support à base des apatites phosphocalciques synthétiques a été réalisée, la cinétique de fixation de ce métal révèle que l'équilibre est rapidement atteint [47].

La technique de précipitation a donné des résultats encourageants pour l'élimination du cadmium et d'autres métaux comme le plomb, le zinc, l'uranium...etc [48].

Les techniques biologiques montrent elles aussi une efficacité d'élimination du cadmium, ceci est démontré par l'utilisation de deux mousses fontinalis dalecarlica et platyhypnidium riparioides [49].

III – 2 Le plomb

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. Le mot et le symbole viennent du latin Plumbum.

Le plomb est relativement abondant dans la croûte terrestre, il est l'un des métaux les plus anciennement connus et travaillés. Il est présent sous diverses formes dans tous les compartiments environnementaux (hydrosphère, stratosphère, biosphère, atmosphère, mais surtout dans la lithosphère). Il constitue 0.014% de la masse de la croûte terrestre, trouvé essentiellement sous forme de sulfure (PbS) de carbonate (PbCO₃) ou de sulfate (PbSO₄). Les principaux producteurs du plomb sont l'Australie, Canada, les Etats-Unis et le Mexique. Il est utilisé sous forme d'oxydes (accumulateurs) et sous forme métallique (tuyaux, feuilles, alliages pour soudure) dans les carburants pour améliorer ces qualités antidétonantes [50].

La majeure partie de pollution par le plomb provient des activités humaines, l'exposition au plomb par l'eau est généralement faible par rapport à l'exposition par l'air ou par les aliments. Le plomb d'origine naturelle est présent dans l'eau du robinet dans une certaine mesure, mais l'analyse de l'eau de surface et des eaux souterraines laisse penser que la concentration en plomb est plutôt faible. Les canalisations en plomb et les soudures au plomb constituent la source principale de plomb dans l'eau de boisson. Le remplacement des vieilles tuyauteries est coûteux ; or le plomb continue à s'y dissoudre. La quantité de plomb qui peut se dissoudre dans l'eau dépend de l'acidité (pH), de la température, de la dureté de l'eau et de son temps de séjour dans les tuyaux. La pollution secondaire par l'industrie peut contaminer l'eau par les effluents qui sont produits.

D'autres sources comprennent l'utilisation de poteries renfermant du plomb pour la cuisson, pour les repas ou pour la boisson. Dans certains pays, les populations sont exposées au plomb après avoir consommé des produits alimentaires provenant de boîtes de conserve soudées au plomb [51].

Les autres sources d'expositions au plomb sont la combustion du charbon, l'essence à plomb. D'après une nouvelle étude financée par l'Union Européenne, les particules de plomb présentes dans l'atmosphère ont stimulé la formation de nuages, dans leur article paru dans la revue nature Géoscience, les chercheurs affirment que la pollution atmosphérique par le plomb a probablement atténué les effets du changement climatiques au cours des dernières décennies [52], le tableau I-6 montre l'évolution des émissions atmosphériques du plomb en France entre 1990 et 2002.

Tableau I-6 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb en France (tonnes) [53]

1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	2002
4576	3080	2210	1946	1768	1605	1413	1296	1190	382

La révolution industrielle a entraîné de nouvelles utilisations du plomb massives dans l'agriculture, la construction, l'industrie et l'imprimerie.

En 1998, la production mondiale de plomb était 6 millions de tonnes, la consommation française était 273 000 tonnes, dont 72 % pour la production de batteries et accumulateurs 10 % pour des produits divers 7 % pour la chimie (production de certains plastiques, sels...)

Le tabagisme représente un apport important pour les fumeurs à raison de 8 à 23 µg de plomb par cigarette. Dans le vin il est de 70 µg/l et peut aller à 200 µg/l dans les vins blancs [53].

III -2 -1 Effets du plomb sur les êtres vivants

Lorsque le plomb pénètre dans le milieu sanguin, le métal est rapidement mobilisé à plus de 95 % par les érythrocytes puis distribué dans tous les organes mous. Il s'accumule dans le foie, les reins, le cerveau, le cœur et seuls 3 % environ restent dans le plasma sanguin. En l'absence de voie d'excrétion, il se dépose à raison de 90 % dans les os sous la forme de phosphates insolubles où il s'insère dans le réseau cristallin de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) le principal constituant des tissus osseux [54].

Le plomb constitue un poison du système nerveux, et peut provoquer des dommages irréversibles dans le développement de l'enfant.

Cette neurotoxicité est due à la perturbation des mécanismes de libération de neurotransmetteurs régulés par le calcium.

L'interaction des ions Pb^{2+} avec les résidus phosphatés et thiolates présente dans de nombreuses enzymes, les acides nucléiques, en particulier avec les ARN de transfert, est à l'origine de nombreux troubles physiologiques car ils perturbent ainsi la biosynthèse des protéines.

Le plomb bloque aussi le fonctionnement des enzymes à zinc, telles que la phosphatase acide, l'ATPase, l'anhydrase carbonique ou l'acétylcholine estérase [55].

Le plomb aussi possède une action inhibitrice sur la synthèse d'hémoglobine provoquant une forme d'anémie et une augmentation du taux sanguin de l'acide 5-aminolévulinique qui est un agent neuropathogène [56].

De fortes concentrations de plomb dans le sang chez les enfants peuvent avoir des conséquences irréversibles, notamment des troubles d'apprentissage, des problèmes comportementaux et une arriération mentale, des convulsions, un coma et la mort [51].

III – 2-2 Techniques physico-chimiques d'élimination du plomb

Plusieurs techniques physico-chimiques d'élimination du plomb des eaux ont été employées :

a- Méthodes d'élimination par adsorption sur des substrats minéraux : parmi ces matériaux on peut citer l'utilisation de la diatomite du Rif et l'argile d'Ouarzazate, les principaux facteurs qui conditionnent l'efficacité de ce procédé sont la masse du matériau mis en suspension et le pH du milieu. La technique a montré que l'adsorption du métal étudié suit le modèle de Langmuir [57]. L'emploi d'une surface de nickel recouverte d'hydrogène est capable de piéger des ions métalliques toxiques comme le plomb, le cadmium, le chrome...l'hydrogène adsorbé sur la surface du catalyseur (nickel) est extrêmement réactif. Il est capable de réduire tous les ions métalliques une fois réduit, le métal toxique est fortement adsorbé sur la surface du catalyseur [58].

b- Méthodes d'élimination par électrodialyse : Le principe de cette technique repose sur la séparation à l'aide de membranes échangeuses d'ions permselectives avec l'application d'un courant électrique. Au niveau laboratoire cette technique a donné une meilleure efficacité d'élimination des ions Pb^{2+} [59].

c- Méthodes d'élimination par précipitation : Cette méthode repose sur l'emploi de flocculants tel que des sels de fer ou d'aluminium ou par l'emploi de la chaux. La floculation suivie d'une décantation aboutit à un transfert du polluant à l'état solide, le rendement d'élimination de cette technique peut aller à 97% [60].

III – 3 Le chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24 son étymologie vient du grec chroma signifiant couleur, car les composés du chrome font partie de la série des métaux de transition. C'est un métal dur, d'une couleur grise acier-argenté. Il résiste à la corrosion.

Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2 ; +3 et +6. L'état +3 est la plus stable. Les états +4 et +5 sont relativement rares. Les composés du chrome d'état d'oxydation +6 (chrome hexavalent) comme le chlorochromate de pyridinium et le dichromate de potassium qui sont des puissants oxydants. Le chrome dans son état d'oxydation +2 est un réducteur [61].

Le dichromate de potassium est un oxydant puissant, il est utilisé pour le nettoyage de verrerie de laboratoire afin d'éliminer toute trace organique.

En métallurgie, le chrome est utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion comme constituant d'alliage dans l'acier inoxydable, dans le plaquage au chrome , dans l'aluminium anodisé, comme catalyseur, pour donner une couleur verte au verre, les chromates et ces oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures. Le chrome (III) est un oligo-élément, il est utilisé contre le diabète mais son usage est controversé [61].

III -3 -1 Effets du chrome sur les êtres vivants

Le chrome (III) est un oligoélément essentiel, qui a une action similaire à un cofacteur de l'insuline. Il est apporté essentiellement par l'alimentation (50 à 200 µg par jour).

L'absorption du chrome se fait par toutes les voies : respiratoire, digestive, transcutanée. Concernant sa métabolisme, le chrome est retrouvé au niveau sanguin en majeure partie dans les hématies, il se fixe sur le foie, les reins, l'os (en particulier la moelle osseuse, ce qui peut expliquer par les troubles sanguin observés chez les individus atteints de chromisme : anémie hyperleucocytose, éosinophilie), les phanères, les glandes endocrines en particulier l'hypophyse. La rate contient peu de chrome. Après stockage, l'élimination surtout urinaire est lente. Le chromisme peut se manifester par de l'eczéma de contact par sensibilisation, de l'asthme, des rhinites et des cancers broncho-pulmonaires et des cavités nasales [62].

Germain et al. (2003) ont comparé in vitro la cytotoxicité de nanoparticules d'un alliage de cobalt-chrome (Co/Cr) et de céramique d'alumine qui étaient produites par une usure simulée de prothèse articulaires. Deux concentrations ont été testées sur des histiocytes et des fibroblastes pulmonaires de souris. La viabilité cellulaire a été testée cinq jours après l'exposition. Les nanoparticules de Co/Cr (5-20 nm) provoquaient une cytotoxicité élevée sur les histiocytes humains qui dépendait de la concentration (diminution de la viabilité cellulaire respectivement de 97% et 42%) ainsi que sur les fibroblastes de souris (diminution de 95% et 73%) [63].

Une expérimentation a mis en évidence le caractère très toxique du Cr (VI), comparativement au chrome élémentaire (Cr°) et à ses composés trivalents (Cr³⁺). Les composés du chrome hexavalent sont cancérigènes (génétoxicité) et toxiques pour la reproduction (malformations).

Le tableau N° : I-7 résume l'impact sur la santé du chrome sous ses différentes formes [64] :

Tableau I-7 : Impact du chrome sous ses différentes formes sur la santé

Formes chimiques Effets	Chrome Élémentaire (Cr°)	Trivalent Cr (III)	Sels de chrome Hexavalent (VI)
Effet corrosif	-	-	+++
Effet Immunotoxique	++	++	+++
Effet mutagène	-	-	+++
Effet cancérigène :			
*chez l'animal	-	-	+++
*chez l'homme	?	-	+++
Toxicité globale	Faible	Faible	Forte

III -3 -2 Techniques physico-chimiques d'élimination du chrome

Plusieurs techniques d'élimination du chrome des eaux ont été employées, parmi ces techniques :

1 - Techniques d'adsorption

L'étude de l'adsorption, sur diatomite brute, du chrome trivalent et du chrome hexavalent en régime statique, montre que la cinétique s'effectue en deux étapes avec un rendement d'élimination important pour le chrome (III) et très faible pour le chrome (VI). Plusieurs effets ont été étudiés dont celui de la masse de diatomite, du pH, de l'agitation et de la concentration du chrome. A l'issue des résultats obtenus, nous avons constaté que le pourcentage d'élimination du chrome (III) est relativement meilleur en milieu basique quant à celui du chrome (VI) il paraît important à pH=3. Le chrome (III) suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir quant au chrome (VI) suit celle de Freundlich [65].

2 - Techniques d'électrocoagulations

Elle est utilisée pour éliminer les polluants des rejets de galvanoplastie, les taux d'abattement du chrome dépassent 65%, l'élimination se fait par adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium. Les essais effectués ont permis de montrer l'effet de l'ajout d'un électrolyte de type Na_2SO_4 sur l'élimination du chrome (VI) [66].

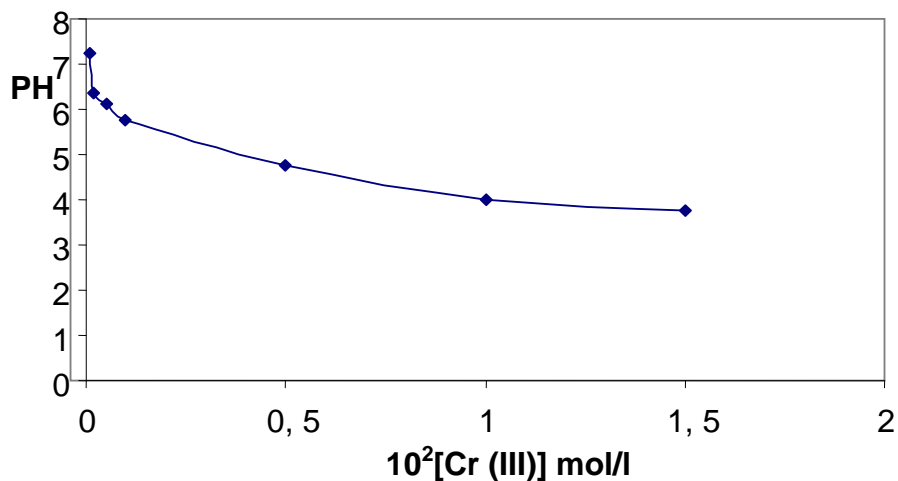
3- Techniques de précipitation

La précipitation du chrome est considérée comme étant la méthode la plus ancienne et la plus fréquemment utilisée pour l'élimination du chrome contenu dans l'eau usée et les effluents industriels chargés en ce métal. Plusieurs précipitants tels que l'hydroxyde de sodium, carbonate de calcium, carbonate magnésium et les oxydes de magnésium ont été utilisés pour la récupération, par précipitation, du chrome résiduaire dans les bains de tannage. Bien que ce processus soit efficace, il a des inconvénients, il produit une énorme quantité de boue [67].

Avena et coll. [67] ont étudié la précipitation des hydroxydes de chrome par l'hydroxyde de sodium NaOH, ils ont établi la courbe représentant le pH de début de précipitation du chrome en fonction de la concentration en Cr (III).

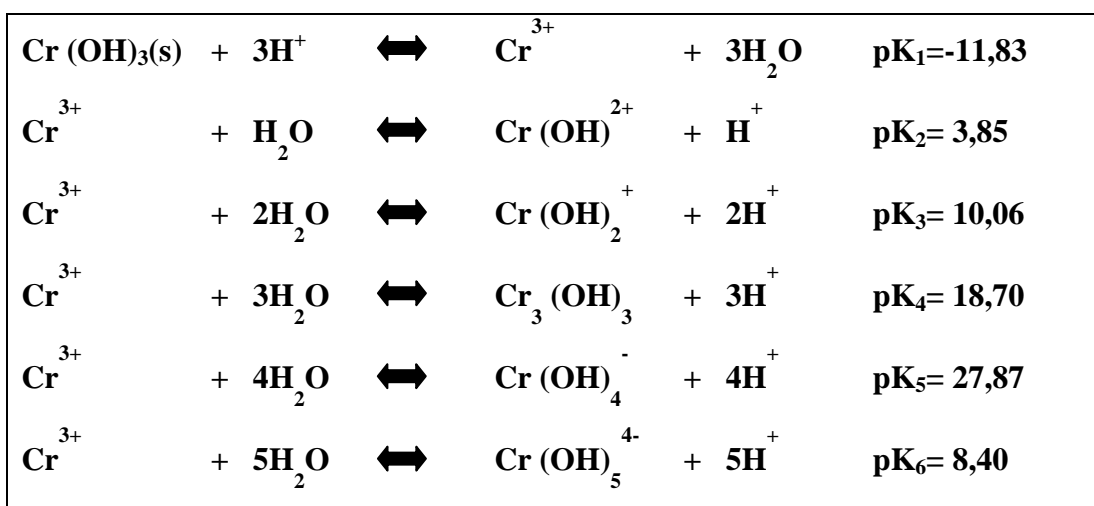
La figure I-8 illustre le pH de début de précipitation du chrome en fonction de la concentration en chrome (III).

**Courbe représentant le pH de début de précipitation
du chrome en fonction de la concentration du
Chrome (III)**



**Figure I-8 : courbe représentant le pH de début de précipitation du chrome en
fonction de la concentration du chrome (III)**

L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes [68]: $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$; $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit :



A partir de ces équilibres et des valeurs des constantes correspondants Lyva-Ramos et al. [69] ont établi, pour une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, le diagramme de distribution des espèces du Cr (III), en solution aqueuse, en fonction du pH, la figure I-9 montre les distributions molaire des différentes formes du chrome (III) en fonction du pH :

Distribution molaire (%)

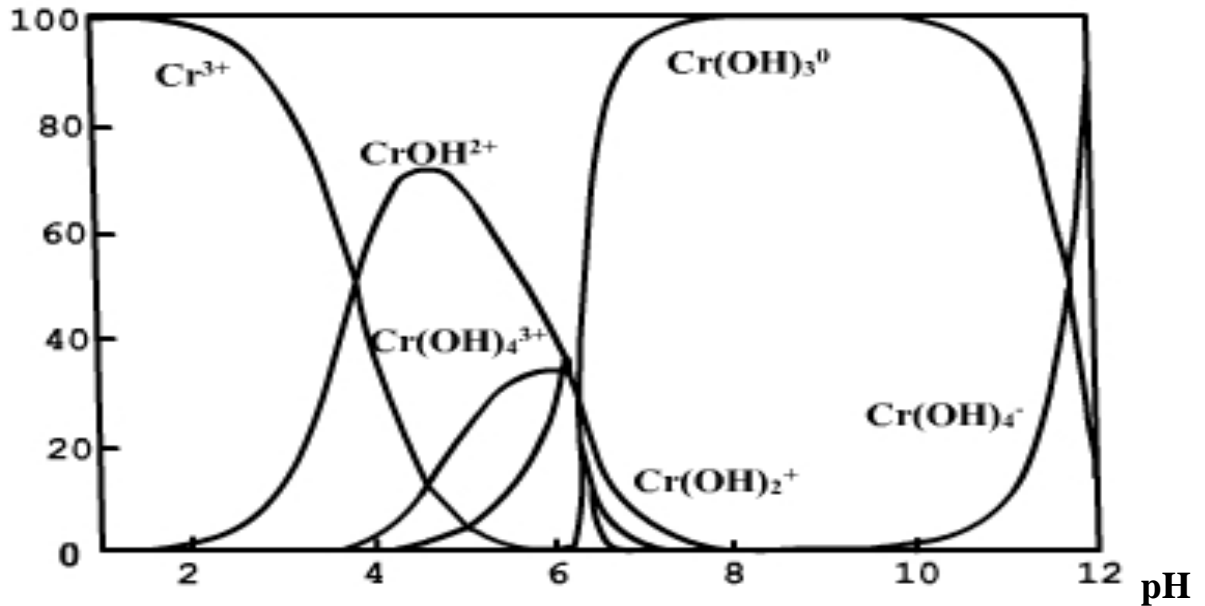


Figure I-9 : Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH

D'après la figure I-9, la spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (E et pH), les variations des conditions du milieu conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome.

La figure I-10 ci-dessous montre le diagramme de distribution des espèces du Cr (VI), en solution aqueuse, en fonction du pH pour une concentration de 5 mmol/l en chrome hexavalent :

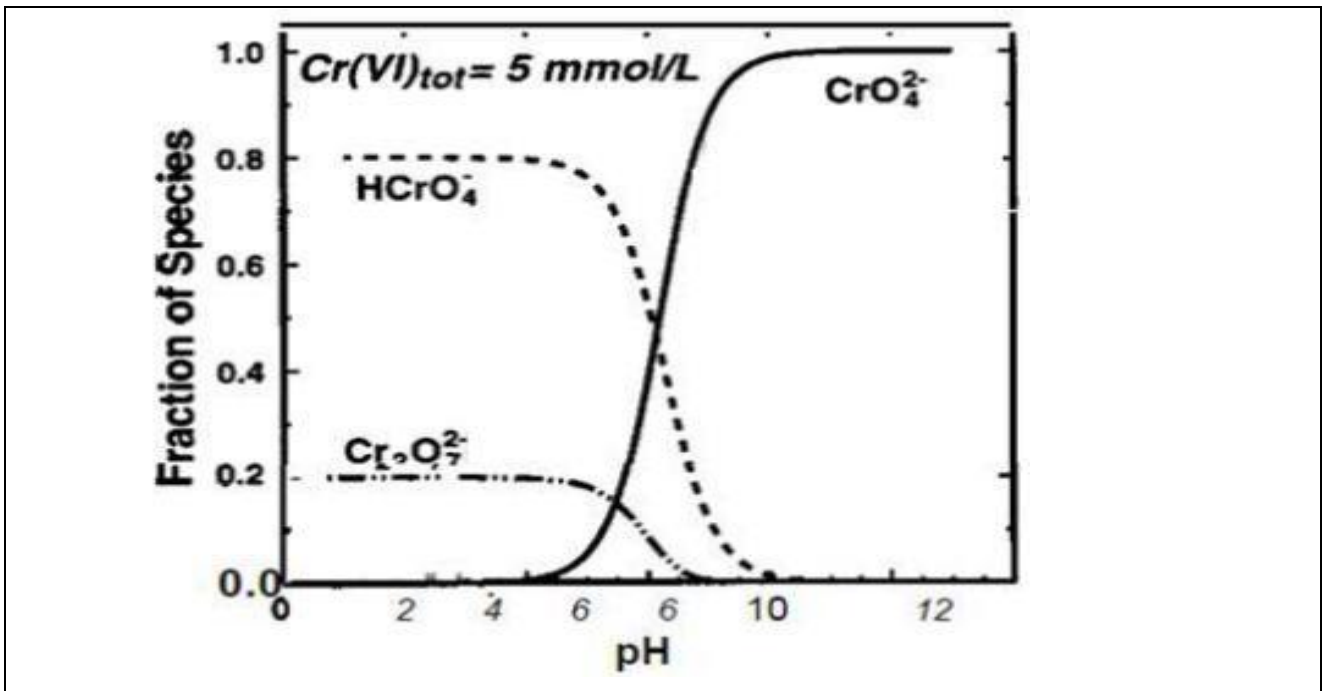


Figure I-10 : Diagramme de spéciation du chrome (VI) en fonction du pH

A la différence du chrome (III), les complexes du chrome sous la forme hexavalente Cr(VI) sont faiblement adsorbés sur les surfaces inorganiques et constituent ainsi la forme la plus mobile du chrome. Pour des potentiels d'oxydo-réduction élevés, le Cr (VI) apparaît sous quatre formes : H_2CrO_4 (acide chromique), HCrO_4^- (bichromate), CrO_4^{2-} (chromate) et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate) [70].

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu.

4- Techniques de filtration

Des teneurs en chrome hexavalent dépassants les normes tolérées en France (50 $\mu\text{g/l}$) sont apparues dans l'eau des forages alimentant la ville de Meulan [71].

La pollution accumulée dans la nappe provient à la fois d'une migration directe vers l'aquifère mais également de l'atmosphère via les précipitations sur le bassin versant. Des essais ont été menés en maquettes de laboratoire et à l'échelle pilote sur le site pour préciser les divers paramètres permettant de dimensionner une installation et d'évaluer l'aspect économique.

Ces essais ont eu pour objet : la filtration sur charbon actif en grain et sur alumine activée, et la réduction du chrome hexavalent par le sulfate ferreux avec filtration sur sable de fine granulométrie. Les résultats sont encourageants et la filière de potabilisation de Meulan, définie à partir de cette étude est en cours de réalisation. [71]

III – 4 Zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30, avec un état d'oxydation courant égal à 2. Les réserves mondiales de zinc sont estimées à 250 millions de tonnes, il est de couleur bleu gris, moyennement réactif, qui se combine avec de l'oxygène et autre non métaux. En contact avec de l'eau stagnante, il forme des taches blanchâtres constituées notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc [72].

Le zinc est utilisé pour la protection de l'acier contre la corrosion (galvanisation), l'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels. Il est utilisé aussi pour la couverture des immeubles, pour les gouttières et les descentes pluviales, dans l'agriculture comme apport d'oligo-élément essentiellement en zone de sols fortement calcaires [73].

Le zinc est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides. La carence en zinc peut entraîner un retard de croissance, des anomalies de la maturation sexuelle, des troubles du goût, des problèmes immunitaires, des problèmes de peau et cicatrisation [73].

C'est un anti-oxydant et il interviendrait dans la prévention des effets toxiques dus aux radicaux libres. Dans l'acné inflammatoire modérée, le zinc a même démontré une efficacité

équivalente à la tétracycline, l'antibiotique de référence dans le traitement de l'acné. Les apports conseillés en zinc sont d'environ 5 mg par jour chez le nourrisson, 10 mg chez l'enfant, 15 mg chez l'adulte, 20 à 25 mg chez les femmes enceintes et allaitantes. Les aliments les plus riches en zinc sont les poissons, les viandes et les céréales complètes. Le taux d'adsorption du zinc apporté par l'alimentation est de 20 à 30 % [74].

III -4 -1 Effets du zinc sur les êtres vivants

Aucune toxicité n'a été signalée pour le zinc d'origine alimentaire, bien que l'exposition professionnelle ou les interventions pharmacologiques puissent produire des symptômes [75].

Des effets tératogènes ont été signalés chez le mouton ainsi qu'une rupture du métabolisme du cholestérol chez l'homme. Ces deux manifestations seraient attribuables aux effets nocifs de fortes concentrations de zinc sur le métabolisme du cuivre [76].

Des réactions immunitaires seraient altérées chez l'homme par l'absorption de trop grandes quantités de zinc. Pour une prise de 100 mg par jour sur une période prolongée, le zinc peut causer une carence en cuivre, de la diarrhée, une irritation gastro-intestinal, la nécrose de tube rénal et la néphrite interstitielle. Un excès de zinc peut aussi endommager le système nerveux central et provoquer un déséquilibre des fonctions immunitaires [77].

III -4 -2 Techniques physico-chimiques d'élimination du zinc

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination du zinc, parmi ces techniques on peut citer :

a- Technique d'adsorption

Plusieurs supports adsorbants sont employés dans l'élimination du zinc. L'utilisation de la zéolite est un support parmi d'autre est utilisé dans l'élimination du Cu et du Zn contenu dans les eaux usées industrielles, les différents facteurs qui peuvent influencer l'élimination ont été étudiés (le pH, la concentration du Cu et du Zn, le temps de contact...), l'étude a montré que l'efficacité maximale d'élimination du zinc est de (92% à 96%) , elle a été atteinte à un pH initial de 12,8 et un temps de contact de 30 minutes [78].

Un autre support à base de phosphates de calcium a été utilisé pour l'élimination du zinc des eaux polluées, les supports ont été préparés par double décomposition, puis analysés par différentes techniques. L'étude cinétique de la fixation a révélé que l'équilibre est rapidement atteint [79].

b- Autres techniques d'élimination

D'autres techniques ont été employées pour l'élimination du zinc des eaux polluées telle que la technique de précipitation, la technique des résines et changeuses d'ion et les techniques d'oxydation puis filtration.

III – 5 L'arsenic

L'arsenic est un élément chimique de symbole As et de numéro atomique 33, ces quatre états d'oxydation sont : As (V) ; As (III) ; As (O) ; As (-III) avec des combinaisons à l'hydrogène, le carbone, l'oxygène ; le fer et le soufre, répondu dans le règne minéral et dans les organismes vivants, c'est un constituant systématique de la cellule vivante, où il sert de biocatalyseur. De nombreux composés de l'arsenic sont fortement toxiques, les composés minéraux l'étant plus que les composés organiques [80].

III – 5 - 1 Origine de l'arsenic dans les eaux souterraines

La contamination de l'eau par l'arsenic est d'origine naturelle, l'arsenic est en effet naturellement présent dans le sol, il est associé à 245 minerais notamment le cuivre, l'or, le zinc. L'arsenic se trouve dans les gisements de minerais, il existe une corrélation entre l'arsenic dans le sol et l'arsenic dans l'eau. Certaines activités industrielles peuvent constituer une source de contamination des eaux souterraines par l'arsenic. Exemple. : L'industrie du verre, du cuir, du papier peint [81].

Les composés arséniés ont été massivement utilisés dans le domaine agricole (environ 90 %) pendant plus d'un siècle jusqu'aux années 1940. Ils sont encore à l'heure actuelle utilisée dans le traitement du bois.

L'arsenic est largement utilisé dans le domaine industriel (fabrication du verre et du céramique...), agricole (comme insecticide), dans la médecine (traitement de la syphilis et de l'amibiase) ainsi que dans les processus biologiques (comme complément alimentaire). Les principales utilisations des composés arséniés dans la vie quotidienne sont illustrées dans le tableau I-8 ci-dessous.

Tableau I-8 : Principales utilisations des composés arséniés [81]

Secteurs	Utilisations
Agriculture	Pesticides, insecticides, défoliants, herbicides, raticides, traitement du bois
Bétail	Complément alimentaire, préventions de maladies (dysenterie....)
Médecine	Traitement de la syphilis, de l'amibiase, de perturbation du sommeil.....
Électronique	Composition des semi-conducteurs, cellules solaires, montres digitales,...
Industrie	Fabrication du verre, céramique, synthèse de produits pharmaceutiques, catalyse, pyrotechniques,.....
Métallurgie	Alliages non ferreux (agent durcisseurs du cuivre et du plomb), piles et batteries

Les deux composés d'arsenic organique les plus souvent rencontrés dans l'environnement sont l'acide monométhylarsonique (AMMA) et l'acide diméthyl-arsénique (ADMA). On reconnaît également une sous-classe de composés organiques nommée arsenic alimentaire. Il s'agit de l'arsénobétaine et de l'arsénocholine que l'on trouve principalement dans les poissons, les mollusques et les crustacés. L'arsenic alimentaire est considéré comme peu toxique [82].

Le tableau N°: I-9 rassemble les différents composés d'arsenic tels que les acides, les oxydes, ...

Tableau I-9 : Différents composés d'arsenic (acides et oxydes...)

Composé	Degré d'oxydation
Acide arsénieux	(+ III)
Acide arsénique	(+ V)
Acide monométhylarsonique (MMA)	(+ V)
Acide diméthylarsinique (DMA)	(+ V)
Acide cacodylique	(+ V)
Oxyde de triméthylarsine (TMAO)	(+ V)
Arsine	(- III)
Triméthylarsine (TMA)	(- III)
Arsénobétaine	(+ V)
Arsénocholine	(+ V)

III-5-2- Influence du pH et du potentiel redox sur la spéciation d'arsenic

Selon Smith et Martell (1976-1982), le pH et le potentiel redox influent fortement sur les différentes formes de l'arsenic. Les figures I-11 et I-12 montrent les diagrammes de spéciation de l'arsenic (V) et l'arsenic (III) [83] :

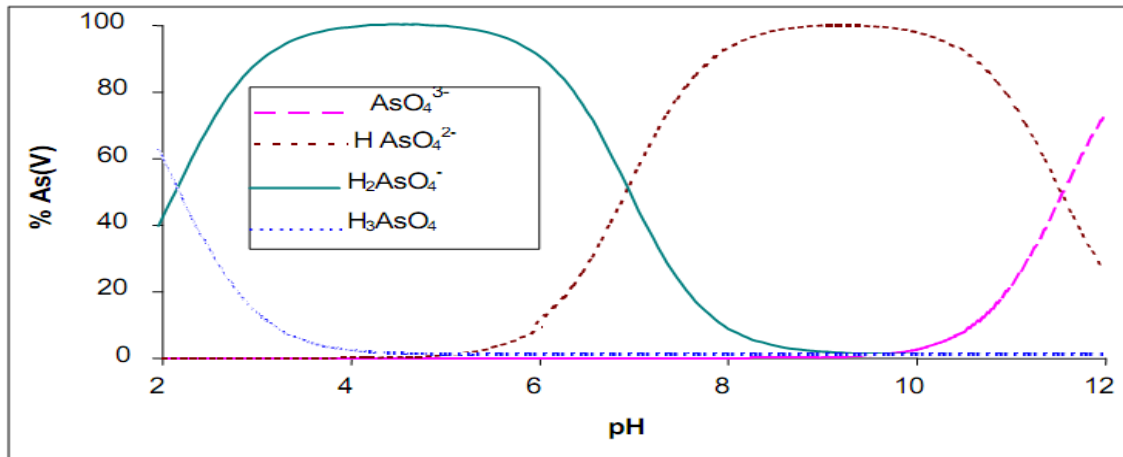


Figure I-11 : Spéciation de l'arsenic (V) en fonction de pH

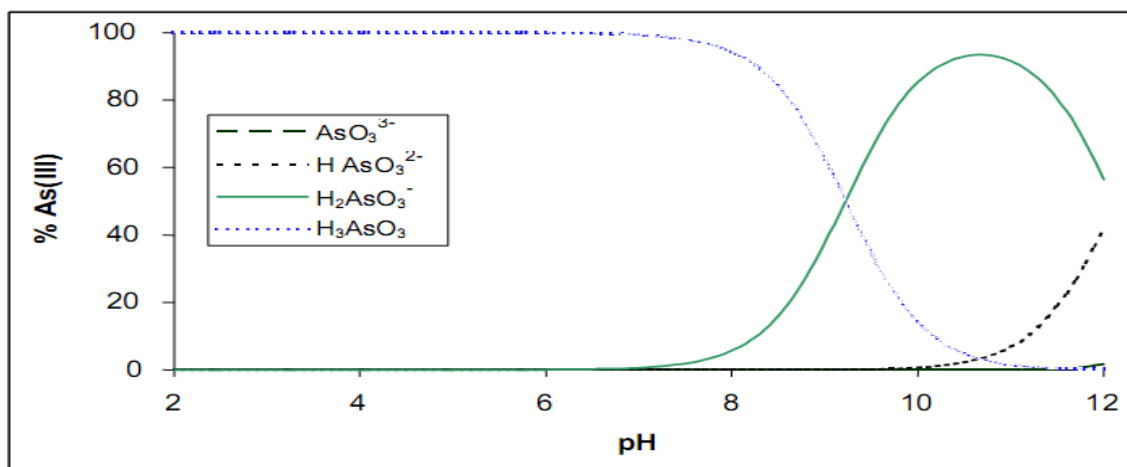


Figure I-12 : Spéciation de l'arsenic (III) en fonction de pH

D'après ces deux figures, il apparaît donc que dans les domaines de pH des eaux souterraines ($5,5 \leq \text{pH} \leq 9$), les formes majoritaires d'arsenic (V) sont anioniques : H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} , pour l'arsenic (III) il s'agit de la forme non chargée : H_3AsO_3 .

La spéciation de l'arsenic est nécessaire pour prédire la mobilité de l'arsenic, pour estimer ces effets sur la santé et pour définir le type de traitement à mettre en œuvre. Il est cependant à noter que la législation ne prend pas en compte la spéciation de l'arsenic. La figure I-13 montre le diagramme d'équilibre (potentiel, pH) de l'arsenic.

Lorsqu'on tient compte du potentiel redox et du pH des eaux souterraines, généralement les eaux souterraines ont un pH qui se situe entre 5 et 9, d'après la figure I-13 du diagramme d'équilibre (potentiel, pH) de l'arsenic et dans les conditions naturelles, trois espèces co-existent (partie grisée) : H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} et H_3AsO_3 .

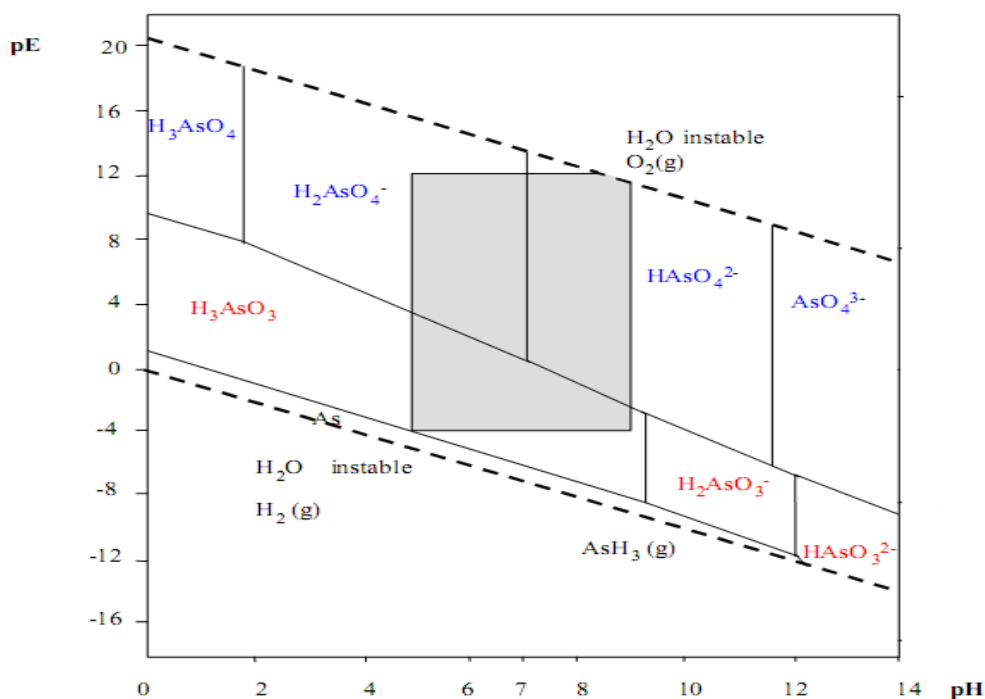


Figure I-13 : Diagramme d'équilibre (potentiel, pH) de l'arsenic

III-5-3 Toxicité liée à l'arsenic

Suite à une proposition de l'O.M.S (Organisation mondiale de la santé), de nombreux pays ont adopté une nouvelle réglementation.

Elle a été transcrite en droit français par le décret n° 2001-1220 du 20 Décembre 2001, "relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles", et elle a été mise en application en Décembre 2003. Par ailleurs, avant le traitement de potabilisation, les eaux souterraines utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine doivent contenir au maximum 100 µg As/l. Aux USA, la valeur limite de 10 µg As/l, exprimée en arsenic total elle a été respectée par les usines de production d'eau potable en Janvier 2006.

Au Maroc, la norme a fixé 10 µg/l comme Valeur Maximale Admissible (V.M.A) dans les eaux d'alimentation humaine à partir de 2006. (Au lieu de 50 µg/l avant 2006) [84].

a) Effets sur les végétaux

La présence de composés arséniés dans les sols engendre une accumulation de l'arsenic dans les végétaux. Les facteurs physico-chimiques du sol jouent un rôle important car ils affectent la

disponibilité de l'arsenic et ainsi son transfert dans la plante. La présence de phosphate PO_4^{3-} , qui présente des propriétés chimiques proches de l'arséniate AsO_4^{3-} , augmente la résistance de la plante à As(V) en inhibant son absorption [85]. Lorsqu'elles sont dans un milieu déficient en phosphate et en présence d'As (V), certaines plantes (telles que maïs, tomate, melon) sont capables de réduire As (V) et de le méthyler en MMA (monométhylarsonique) et DMA (diméthylarsinique). L'arsenic est accumulé dans les racines et dans les feuilles, suivant un mécanisme de résistance mis en place par le végétal [85].

b) Effets sur l'être humain

Généralement, les composés d'arsenic (III) sont plus dangereux que les dérivés d'arsenic (V): ainsi, les arsénites sont 60 fois plus toxiques que les arséniates. Le composé minéral le plus toxique est l'arsine AsH_3 , qui est un gaz à l'odeur alliacée : l'exposition pendant quelques minutes à une concentration de 5 à 10 ppm d'arsine peut déjà être dangereuse pour la santé. Le classement des différentes formes minérales de l'arsenic en fonction de la toxicité est le suivant : $\text{AsH}_3(\text{g}) > \text{As}_2\text{O}_3(\text{s}) > \text{As}_2\text{O}_5(\text{s}) > \text{As}(\text{s})$.

Sur le plan nutritionnel, les principaux apports sont dus à l'eau de boisson, aux poissons et produits de la mer, aux résidus de traitement des fruits, des légumes et du riz, aux œufs et à la viande de porc lorsque des composés arséniés sont utilisés en supplément de l'alimentation animale. L'O.M.S. propose une dose journalière maximale admissible de 2 μg d'arsenic inorganique/kg avec un maximum de 150 μg /jour.

b-1 Intoxication aiguë

Vomissements, diarrhée abondante. Sécheresse et brûlure de la bouche et de la gorge.

Crampe musculaire, anomalie cardiaque.

b-2 Intoxication chronique

L'hyperpigmentation et les kératoses sur les paumes des mains et les plantes des pieds sont caractéristiques d'une ingestion chronique.

Ces symptômes s'accompagnent souvent de problèmes respiratoires et hépatiques. De plus, l'ingestion d'arsenic augmente les risques de cancer des poumons, du foie, de la vessie ou de la peau (figures I-14 ci-dessous), entraîne des atteintes cardiovasculaires et peut être génotoxique [86].



Figure I-14 : Symptômes dues à une ingestion chronique de l'arsenic

b-3 Longue exposition à l'arsenic

Chute des cheveux, fragilité des ongles.

- Eczéma et noircissement de la peau.
- Infertilité et fausse couche chez les femmes [87].

L'un des plus graves contaminations qu'ait connu l'Inde, les nappes phréatiques du Bengale occidental en Inde sont contaminées par de l'arsenic, un agent cancérigène notoire. Deux cent mille personnes présentent déjà des lésions cutanées, plus d'un million d'individu sont concernés par ce problème de santé publique [88].

III -5 -4 Techniques d'élimination de l'arsenic

Les méthodes classiques de traitements d'effluents contaminés par l'arsenic peuvent être classées en deux catégories, les techniques physico-chimiques et les techniques biologiques, pour les traitements physico-chimiques on peut citer :

a- Techniques d'adsorption

L'importance de l'adsorption dans les mécanismes naturels de dépollution étant mise en évidence. Dans un souci de développement de supports innovants de nombreux composés ont été synthétisés à partir d'une argile, matériau simple, universel et de faible coût. L'utilisation d'une argile de type montmorillonite (modifiée par différents polycations métalliques de façon à créer des sites plus favorables à l'adsorption) a donné des résultats encourageants dans l'élimination de l'arsenic contenu dans les eaux. Les propriétés de ces argiles ont été étudiées en utilisant différentes conditions opératoires : effet du pH, effet d'oxyanions [86].

b- Techniques de précipitations

Plusieurs produits ont été utilisés pour la précipitation de l'arsenic (la chaux, sulfate d'alumine, chlorure ferrique ou sulfate ferrique), dans le cas où l'arsenic est présent sous forme d'arsénite, une préoxydation (chllore, permanganate de potassium ou ozone) permet d'augmenter le rendement d'élimination. La précipitation de l'arséniate est principalement contrôlée par le pH et la dose du coagulant [89].

c- Autres techniques physico-chimiques

D'autres procédés physico-chimiques ont été employés pour l'élimination de l'arsenic à savoir les techniques d'électrolyse, les techniques d'extraction par un solvant, les techniques d'échange d'ion, les techniques de séparation sur membrane et les techniques d'oxydation puis filtration.

La technique d'échange d'ion ne retient que les anions, une oxydation de l'arsenic (III) en arsenic (V) est nécessaire, les résines adaptées pour les sulfates convient aussi pour l'arsenic en raison de leur structure proche [90].

Les procédés membranaires sont efficaces mais onéreux, cette méthode est retenue pour l'arsenic car il est difficile à enlever par d'autres moyens. Les membranes sont utilisées en phase finale d'abaissement, il est alors possible de descendre jusqu'à 2 µg/l en arsenic [91].

d- Techniques biologiques : (Biosorption, Biovolatilisation, Phytoextraction)

Il existe deux principales sortes d'arsenic inorganiques l'As (III) et l'As (V), ces deux sortes d'arsenics sont toxiques mais l'As (III) est beaucoup plus toxique que l'As (V). L'absorption par les tissus organiques des composés de l'As (III) et de l'As (V) est de 95%, mais l'As (III) a tendance à s'accumuler dans les tissus alors que l'As (V) et les arsenics organiques sont très rapidement et presque complètement éliminés par les reins [92].

La majorité des traitements visant à éliminer l'arsenic des sols et des eaux sont physico-chimiques et reposent sur l'adsorption, l'oxydation par voie chimique représente une part importante du coût des procédés de décontamination des eaux et fait appel à des réactifs oxydants, qui sont non seulement très coûteux mais qui peuvent aussi entraîner la production de grande quantité de sous-produits toxiques.

Les procédés biologiques ont été employés pour éliminer l'arsenic des eaux polluées. Le principe repose sur l'utilisation des bactéries, telle que la bactérie *Thiomonas arsenivorans* qui est une bactérie autotrophe et trouve l'énergie nécessaire à sa croissance en oxydant directement l'As (III) en As (V), la bactérie utilise le CO₂ comme substrat carboné, ce qui évite l'utilisation de nutriments nécessaires à toute bactérie hétérotrophe et économise donc le coût correspondant [93].

La bactérie *Thiomonas arsenivorans* peut oxyder dans un intervalle de pH, de température et de concentration en arsenic et forme très facilement un biofilm qui sous des conditions optimales permet des vitesses d'oxydation de l'As (III) élevées.

L'oxydation de l'As (III) en As (V) par les bactéries se fait en faisant appelle à une enzyme appelé l'Arsénite oxydase [94].

Le tableau N°: I-10 rassemble certains composés arséniés présents dans l'environnement.

Tableau I-10: Quelques composés arséniés présents dans l'environnement [95]

Composés	Formule	Abréviation	Valence	Toxicité
Arsine Hydrogène arsénié	AsH ₃	-	0	+
Monométhylarsine	CH ₃ H ₂ As	MMA	+III	
Diméthylarsine	(CH ₃) ₂ HAs	DMA	+III	
Triméthylarsine	(CH ₃) ₃ As	TMA	+III	
Arsénite Acide arsénieux	H _n AsO ₃ (1<n<3)	As (III)	+III	
Arséniate Acides arséniques	H _n AsO ₄ (1<n<3)	As (V)	+V	-

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Le traitement des eaux usées domestiques et industrielles est de nos jours un sujet très important en matière de protection de l'environnement. La réutilisation de ces eaux et le recyclage des produits industriels contenus se présentent comme des possibilités déjà mises en application. La technique d'infiltration-percolation est un procédé en plein développement dans le traitement des eaux usées, car il permet d'élargir l'éventail des possibilités de réutilisation de ces eaux.

Ce système d'épuration à faible coût paraît le mieux à notre contexte local en raison de ces avantages et ces potentialités qu'il offre. L'efficacité de cette technique porte sur l'étude d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques et sur la caractérisation du massif filtrant.

Notre étude sera axée, par approche expérimentale, sur l'influence des caractéristiques du support filtrant vis-à-vis des performances épuratoires des eaux usées industrielles.

Dans cette partie notre étude sera axée sur les points suivants :

** Suivi de l'élimination des métaux lourds (Cd, Pb, Cr et Zn) des eaux usées industrielles par le procédé d'infiltration percolation (Cas du sable de M'Zar et de Oued Souss).*

** Comparaison des performances du sable quartzéux et du sable titanifère utilisé dans le procédé d'infiltration percolation des eaux usées.*

** Décontamination des eaux souterraines de l'arsenic en utilisant le procédé d'infiltration-percolation pour la production de l'eau potable. (Cas de la ville d'Ighrem).*

Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la faune et la flore et par conséquent sur la santé humaine et animale, on les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn....etc.) les précipitations atmosphériques et les eaux provenant de l'activité agricole.

C'est non seulement les concentrations des métaux lourds qui présentent une menace pour l'environnement mais principalement leur forme qui affecte leur biodisponibilité et leur toxicité. On sait que les métaux lourds existent dans l'environnement sous différentes formes chimiques : ions libres, liés avec les substances organiques, les formes les plus toxiques sont les formes ioniques. (Voir partie bibliographique).

Vu l'importance de la problématique liée aux métaux lourds et dans le souci de trouver des méthodes économiques de dépollution de ces éléments toxiques, nous avons essayé de faire des essais sur l'élimination des métaux par le procédé d'infiltration-percolation et nous avons choisi la

ville d'Anza comme site objet de notre étude (Eaux usées domestiques et eaux usées industrielles) et nous avons tester l'élimination de quatre éléments : Cd, Pb, Cr et Zn.

En parallèle, on a effectué un suivi de quelques paramètres indicateurs de pollution à savoir la DBO₅, DCO, MES, PO₄³⁻ et les éléments azotés (NH₄⁺, NO₃⁻ et NO₂⁻).

I- SITE D'ETUDE

La localité Anza est une petite agglomération au nord-ouest du centre de la ville d'Agadir à 15 km située sur le littoral atlantique, le climat de la région est de type aride, caractérisé par une faible pluviométrie. C'est un site à caractère industriel qui renferme la cimenterie d'Agadir et d'autres unités industrielles à savoir des unités de fabrication des farines de poissons ; les huileries Souss, les citernes de stockage des hydrocarbures, des unités des caisses d'emballage en plastique,...etc. Il est à signaler que la majeure partie des unités industrielles de la région est localisée à la ville d'Anza.

Les travaux de cette étude portent sur les eaux usées industrielles de cette localité vu les effets de ces eaux polluées sur le milieu récepteur (plage d'Anza).

Le tableau II-1 montre quelques industries agro-alimentaires et chimiques de la ville d'Anza :

Tableau II-1 : Quelques industries agro-alimentaires et chimiques de la ville d'Anza [Ben Attou et coll., 2003] [96]

Catégorie	Nature
Industries chimiques	Industrie de ciment ; industrie des pesticides ; traitement des gaz et dépôts d'hydrocarbures ; industrie des matériaux de constructions ; industries des caisses d'emballage, ...autres
Industries alimentaires	Huileries et torréfaction du café ; industrie des farines et des huiles à base de poisson ; conditionnement des Anchois et autres poissons frais ; industries de surgélation de poissons,...et autres

La figure N° II-1 présente la carte de la localité d'Anza objet de notre étude :

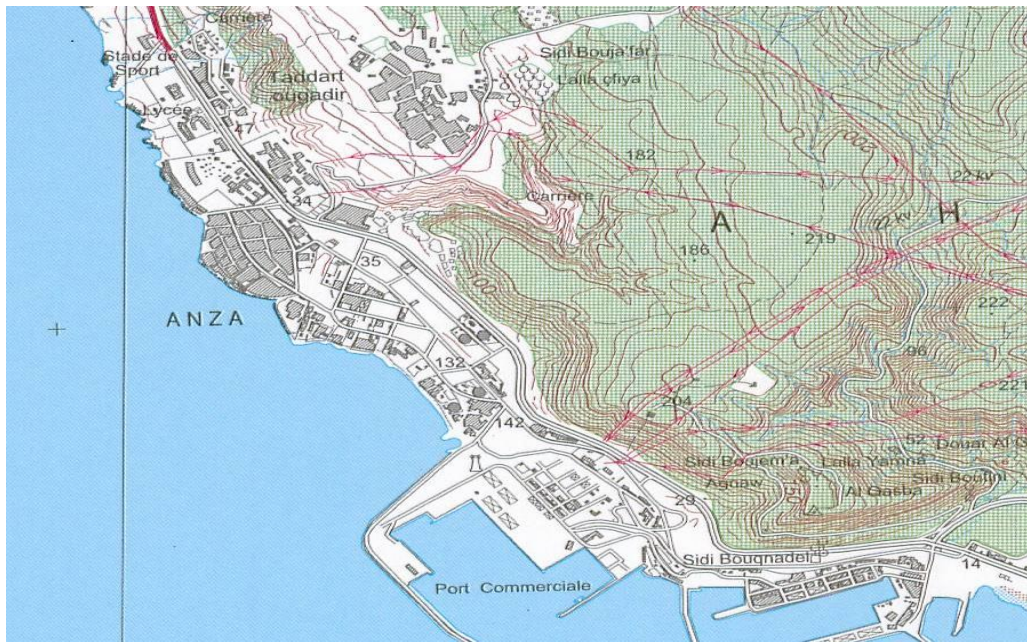


Figure II-1 : Carte de la localité d’Anza (Nord d’Agadir)

De point de vue environnement, la ville d’Anza est classée parmi les villes les plus polluées avec une pollution atmosphérique et une pollution par les eaux usées, la pollution atmosphérique caractérisée par l’échappement de divers polluant gazeux : CO₂, CO, NO....ces polluants proviennent des unités industrielles qui colonisent la ville, la pollution par les eaux usées est illustrée par la présence d’un rejet principal de la zone industrielle, de 13 rejets industriels secondaires et deux rejets principaux du centre urbaine . Les eaux usées de ces rejets sont rejetées dans la mer sans aucun traitement préalable [97].

La figure II-2 montre une photo du rejet principal de la zone industrielle d’Anza qui constitue notre point de prélèvement des eaux usées industrielles.



Figure II-2 : Rejet principal de la zone industrielle d’Anza

Les effets de ces effluents sur la faune et la flore sont vraiment marqués, ces eaux constituent une menace pour la santé des baigneurs et pour les produits de la mer et par conséquent sur la santé des consommateurs.

Au niveau des zones côtières marocaines, les activités humaines ont fortement perturbées le milieu marin et les communautés qui les occupent. Cette situation impose de prendre des décisions afin de préserver l'écosystème côtier.

Une étude réalisée par une équipe de chercheurs de la faculté des sciences d'Agadir a montré que la pollution au niveau de la ville d'Anza a un effet considérable sur l'activité enzymatique (utilisation des biomarqueurs), le test est réalisé chez des moules prélevées au niveau du Cap Ghir (site propre au nord d'Anza) et au niveau d'Anza (site pollué) [98].

II- MATERIEL ET METHODES

Le but de notre travail est d'évaluer par approche sur colonne le pouvoir épuratoire d'un matériau filtrant (sable) de la région d'Agadir sur l'élimination des métaux lourds contenus dans les eaux usées industrielles d'Anza. Le système d'épuration adopté est l'infiltration-percolation sur des colonnes en PVC de 2 mètres de longueur et de 20 centimètres de diamètre, remplies de différents types de sables de la région d'Agadir (Installés à la faculté des sciences d'Agadir). L'épuration est assurée par le passage des eaux usées, après décantation, à travers le massif filtrant (sable).

Après avoir récupéré les eaux usées industrielles d'un collecteur qui draine ces eaux vers la mer sans traitement préalable, ces dernières sont laissées au repos pendant 24 heures au laboratoire pour leur décantation (ED) (comme le cas des stations d'épuration d'infiltration percolation), on procède au passage de ces eaux à travers le massif filtrant (sable) puis on effectue les analyses des eaux usées avant et après infiltration sur des colonnes de sable. La figure II-3 montre le dispositif expérimental qu'on a utilisé dans notre étude.

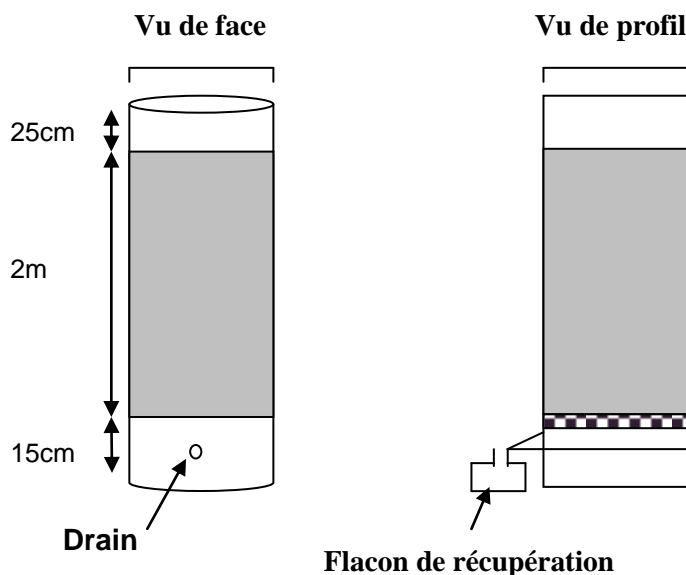


Figure II-3 : Le dispositif expérimental utilisé

Le tableau II-2 donne un aperçu sur les dates de prélèvement des échantillons d'eau usée au niveau du rejet d'Anza, la température de l'eau prélevée, le pH de l'eau brute (**pH E.B**), le pH de l'eau épurée par le sable de Oued Souss (**pH S.O.S**), le pH de l'eau épurée par le sable de M'zar (**pH M'zar**), la conductivité électrique (à une température de référence de 20 °C) de l'eau brute et l'heures de prélèvement.

Tableau II-2 : Quelques caractéristiques de l'eau brute et épurée mesurées sur place

ESSAIS	Dates	T° eau	pH_{E.B}	pH_{S.O.S}	pH_{M'zar}	χ en μs/cm	Heures
1	10-01-09	25.6	2.08	7.77	7.90	11900	10h00
2	16-01-09	28.1	6.62	7.61	7.60	5330	09h00
3	30-01-09	30.6	6.50	7.28	7.79	2870	11h00
4	14-03-09	31.5	7.49	7.77	8.01	3250	09h25
5	21-03-09	32.5	4.30	7.93	7.77	2900	11h10
6	05-04-09	28.8	7.53	8.12	8.24	2580	09h45
7	10-04-09	30.6	6.72	7.98	8.01	2120	10h15
8	18-04-09	38.5	6.98	7.84	7.74	2650	11h00
9	24-04-09	40.0	7.04	8.12	8.22	2850	10h40
10	02-05-09	32.5	7.02	7.12	7.15	2700	10h20
11	18-05-09	28.8	6.72	7.52	7.64	2350	10h00
12	27-05-09	29.2	7.01	7.42	7.57	2240	09h35
13	13-06-09	29.5	6.52	7.76	7.82	2550	10h25
14	27-06-09	31.0	6.63	7.82	7.76	1740	11h15
15	08-10-09	31.6	6.72	7.88	8.01	3540	09h30
16	20-10-09	28.5	4.42	7.66	7.72	10500	10h00
17	01-11-09	26.5	7.02	7.48	7.64	1920	09h35

D'après le tableau, la percolation des eaux usées à travers la colonne de sable permet une augmentation du pH, cette modification de ce paramètre est due à l'aération de la lame d'eau lors de son passage entre les grains de sable.

III- ANALYSE GRANULOMETRIQUE DES SABLES UTILISES

L'infiltration-percolation est un procédé d'épuration physico-chimique et biologique par filtration aérobie à biomasse fixée sur un support, généralement le support est un sable dunaire ou de rivière, caractérisé par une granulométrie du milieu poreux, la taille des grains influe sur la

qualité de l'eau épurée, pour cela la détermination des caractéristiques du massif filtrant reste une étape primordiale.

III- 1 Caractéristiques des matériaux filtrants

Les principales caractéristiques d'un matériau filtrant sont le diamètre effectif, le coefficient d'uniformité, la masse volumique sèche, la porosité, la forme des grains, et la surface spécifique [99].

III-2 Paramètres granulométriques

Les principales caractéristiques granulométriques du sable, sont données en traçant sa courbe granulométrique.

a) Diamètre effectif (D_{10})

Il correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon. Les valeurs satisfaisantes de cette caractéristique se tiennent entre 0,2 et 0,5 mm de diamètre [100]. .

b) Diamètre effectif (D_{60})

Il correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 60 % de la masse de l'échantillon, d'autres diamètres tel que D_{15} et D_{20} peuvent être aussi employés.

c) Le coefficient d'uniformité (C_u)

Le coefficient d'uniformité est le rapport entre le diamètre qui laisse passer 60 % des particules et celui qui laisse passer 10 %, soit :

$$C_u = D_{60}/D_{10} \quad (6)$$

Ce paramètre donne une idée sur l'état des grains (uniformes ou variés)

III-3 Paramètres pondéraux [101]

L'objectif de ces mesures est de s'assurer que le sable est :

- Sec et ne prend pas d'humidité
- Composé d'élément de taille homogène
- Coulant et s'entasse régulièrement
- Il peut épouser toutes les aspérités du trou

* Teneur en eau (W)

C'est le poids de l'eau contenu dans le volume total (V_t) sur le poids des grains solides contenus dans le volume total (P_s)

$$W = (P_w/P_s) \quad (7)$$

* Le poids spécifique apparent (P_{sa})

C'est le poids des grains solides et de l'eau (**Pw**) contenues dans le volume total, sur le volume total (**Vt**).

$$P_{sa} = (Pw + Ps)/Vt \quad (8)$$

*** Le poids spécifique des grains solides (**P_{sg}**)**

C'est le poids des grains solides dans (**Vt**) sur le volume occupé par les grains solides (**Vs**)

$$P_{sg} = (Ps/Vs) \quad (9)$$

III-4 Les valeurs déduites

Les autres paramètres tels que la porosité, l'indice de vide et le poids spécifique sec sont déduits à partir des caractéristiques précédentes.

*** Le poids spécifique sec (**P_{ss}**)**

C'est le rapport du poids des grains solides (**Ps**) sur le volume total (**Vt**) :

$$P_{ss} = Ps/Vt \quad (10)$$

*** La porosité (**n**)**

C'est l'ensemble des interstices d'une roche ou d'un matériau pouvant contenir des fluides (liquide ou gaz), c'est aussi le rapport du volume des vides du matériau divisé par le volume total.

$$n = 1 - (P_{ss}/P_{sg}) \quad (11)$$

*** L'indice de vide (**e**)**

$$e = (P_{sg}/P_{ss}) - 1 \quad (12)$$

*** La perméabilité (**k**)**

Il caractérise la vitesse d'écoulement de l'eau au sein d'un matériau, le tableau II-3 donne la perméabilité de quelques matériaux [102] :

Tableau II-3 : Perméabilité de quelque matériau

Matériaux	K en Cm/s
Graviers	$10 \leq K \leq 10^2$
Sable	$10^{-3} \leq K \leq 10$
Argile	$10^{-7} \leq K \leq 10^{-3}$
Granite	$7.10^{-11} \leq K \leq 2,5.10^{-10}$

D'après Hazen [99] la perméabilité K en (cm/s) est :

$$K = 100 d_{10}^2 \quad (13)$$

Avec d_{10} exprimé en cm représente le diamètre effectif.

* **Densité relative (D_r)**

Calculée en divisant la masse du matériau par celle de l'eau qu'il déplace, on procède de la façon suivante :

- On pèse un certain volume d'eau (m_e)
- On pèse le sable sec (m_s)
- On ajoute le sable à l'eau (l'eau déplacée déborde du récipient)
- On pèse le mélange eau et sable (m_{es})

$$D_r = m_s / (m_e + m_s - m_{es}) \quad (14)$$

* **Masse unitaire sèche (P_u)**

C'est la masse du matériau filtrant par unité de volume

$$P_u = m/v \quad (15)$$

VI - PERFORMANCE EPURATOIRE DU MASSIF FILTRANT

Le tableau II-4 ci-dessous illustre les résultats des performances épuratoires des deux stations d'épuration utilisées pour l'épuration des eaux usées du grand Agadir, la station de M'zar et la station de Bensergao.

**Tableau N° II-4 : Performance épuratoire de la station d'épuration des eaux usées du Grand Agadir
Station de M'zar et celle de Bensergao (RAMSA)**

Paramètres	STEP DE M'ZAR	STEP DE BENSERGAO
DBO₅	98 %	<i>N.D</i>
DCO	97 %	95.6 %
MES	98 %	99.3 %
PO₄³⁻	48 %	<i>N.D</i>
NH₄⁺	90 %	85 %
NO₃⁻	-	-
NO₂⁻	-	-

N.D : Non déterminé

Pour l'évaluation de la performance du massif filtrant vis-à-vis de l'épuration des eaux usées, on procède aux analyses des eaux avant et après infiltration sur colonne. Dans cette étude, l'évaluation porte sur la détermination des paramètres globaux de pollution.

Les principaux paramètres sont :

VI - 1 Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène est la quantité en oxygène nécessaire aux micro-organismes pour la dégradation de la matière organique en 5 jours, elle est exprimée en milligramme d'oxygène consommé.

La détermination de la demande biochimique en oxygène vise à reconstituer en laboratoire les phénomènes de dégradation qui ont lieu dans le milieu naturel. Le principe de cette méthode repose sur la préparation d'une solution obtenue par dilution apportant un ensemencement puis incubation pendant cinq jours à l'obscurité dans une enceinte réglée à (20 °C ±1) °C, ensuite on procède à la mesure de la quantité d'oxygène consommée. (Le dosage de l'oxygène dissous peut être effectué par voie chimique ou par voie électrochimique) [103].

VI - 2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la concentration, exprimée en milligrammes par litre, d'oxygène équivalent à la quantité de dichromate consommée par les matières dissoutes et en suspension lorsqu'on traite un échantillon d'eau avec cet oxydant dans des conditions définies.

Le principe de la méthode qu'on a utilisé repose sur l'ébullition à reflux d'une prise d'essai de l'échantillon, en milieu acide, en présence d'une quantité connue de dichromate de potassium, de sulfate d'argent jouant le rôle d'un catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) permettant de complexer les ions chlorures. La détermination de l'excès de dichromate avec une solution titrée de sulfate de fer (II) et d'ammonium, le calcul de la DCO est déterminé à partir de la quantité de dichromate de potassium réduite [104].

VI - 3 Détermination de la matière en suspension (MES)

Les matières en suspension désignent l'ensemble des matières solides (petites particules de polluants solides qui résistent à la séparation par des méthodes conventionnelles) contenues dans une eau usée et pouvant être retenues par filtration ou par centrifugation, ce sont des matières fines minérales ou organiques insolubles visibles à l'œil nu qui contribuent à la turbidité de l'eau. Elles proviennent de rejets urbains, industriels ou agricoles ainsi que des phénomènes d'érosion des sols liés notamment aux précipitations.

Deux techniques sont actuellement utilisées pour la détermination des matières en suspension, elles font appel à la séparation par filtration directe ou centrifugation (AFNOR T90-105).

Pour la filtration (plus utilisée), l'eau est filtré et le poids de matières retenues par le filtre est déterminé par pesés différentielles [105].

VI - 4 Détermination des orthophosphates (PO_4^{3-})

Le phosphore est un élément toxique quand il est pur, mais il est indispensable aux organismes vivants sous forme de phosphate ($\text{H}_x\text{PO}_4^{x-3}$). Il se trouve principalement sous la forme de phosphates dans les eaux naturelles et les eaux usées.

Les différentes formes de phosphore sont le phosphore réactif, le phosphore hydrolysable et le phosphore organique. De plus, les formes hydrolysables et organiques peuvent être à l'état soluble ou particulaire. Il est avec l'azote et le potassium, un élément nutritif majeur et essentiel pour la croissance des plantes. Le suivi de la teneur en phosphore dans les eaux usées traitées est nécessaire car, un excès de phosphore peut provoquer des résultats indésirables, comme la prolifération de plantes dans les milieux aquatiques. De même les phosphates dans certains détergents provoquent une surfertilisation des fleuves et des lacs, et une surabondance peut entraîner l'eutrophisation du milieu aquatique [106].

Dans cette partie nous avons effectué un suivi des ions orthophosphates contenus dans les eaux usées industrielles de la région d'Anza avant et après traitement par le procédé d'infiltration percolation.

L'analyse de cet espèce est déterminée par un dosage colorimétrique en utilisant la méthode spectrophotométrie UV-Visible. (AFNOR)

VI - 5 Détermination de l'azote ammoniacale (NH_4^+)

L'ammoniac (NH_3) est un gaz incolore, alcalin dans des conditions de température et de pressions normales, il présente une odeur piquante caractéristique, il est issu, à l'état naturel, de la dégradation biologique des matières azotées (acides aminés) présentes dans les déchets organiques ou le sol et joue un rôle essentiel dans le cycle de l'azote dans la nature. L'azote pouvant subir différentes transformations au cours d'un traitement biologique (passage de la forme ammoniacale à la forme nitreuse puis nitrique et retour à la forme gazeuse) [107].

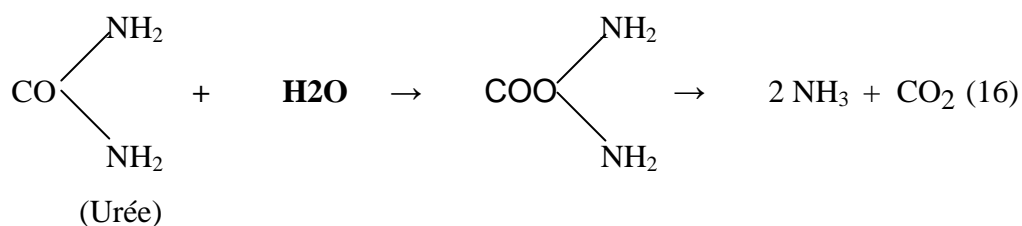
L'azote se trouve dans l'effluent sous plusieurs formes qui peuvent être réparties dans l'une des deux classes suivantes : Azote organique (protéines, ..) et l'azote minéral (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) pour les eaux primaires d'origine domestique, l'azote se trouve principalement sous forme

organique ou bien sous forme ammoniacale (NH_4^+), les nitrates et les nitrites ne représentent que 0.2% de l'azote totale des effluents bruts [108].

La minéralisation de l'azote organique se déroule généralement en deux étapes : l'ammonification et la nitrification.

Ammonification

C'est l'ensemble des réactions qui conduisent à la production de NH_3 , l'ammonification de l'urée, considéré comme source de l'azote organique, peut être décrite par la réaction suivante [108] :



Les micro-organismes qui sont responsable de ces réactions sont : les *Clostridium*, *Flavobacter*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, ces réactions ne nécessitent pas d'oxygène et se déroulent même en conditions d'anaérobioses en conduisant à la production de CO_2 .

La présence de l'azote ammoniacal en quantité relativement importante peut être l'indice d'une pollution par des rejets d'origine humaine ou industrielle (industrie chimiques, engrais, industrie de textiles...). Dans la plupart des eaux courants, le pH étant entre 6,5 et 8,5 la plus grande partie de l'azote ammoniacal se trouve sous la forme ionisée (NH_4^+), relativement peu toxique, mais peut engendrer divers inconvénients à savoir la corrosion des conduits, la diminution de l'efficacité du traitement de désinfection (formation des composés organochlorés indésirables pour la santé), l'azote ammoniacal peut servir de nutriment pour des micro-organismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables [109].

L'élimination de l'ammoniaque pour la production de l'eau potable peut se faire par des résines échangeuses d'ions, l'oxydation par le chlore, ou la nitrification biologique, l'emploi de résines échangeuses d'ions étant coûteux et l'oxydation par le chlore ayant l'inconvénient de former des sous-produits indésirables, l'élimination biologique fait l'objet d'un certain développement. La nitrification biologique consiste en un développement de bactéries nitrifiantes sur un lit filtrant (filtre à sable ou à charbon) et se fait en deux étapes :

Nitritation : oxydation des ions ammonium en nitrites.

Nitratation : oxydation des nitrites en nitrates.

Plusieurs techniques d'analyses ont été employées pour la détermination de l'ion ammonium, parmi ces techniques le dosage par acidimétrie après distillation et le dosage spectrophotométrique (au bleu d'indophénol ou au réactif de Nessler).

Vu la fiabilité de la technique du dosage spectrophotométrique au bleu d'indophénol, c'est cette dernière qu'on a utilisée dans notre travail pour la détermination de l'ion ammonium dans les eaux usées.

Le principe de cette technique repose sur la formation, en milieu alcalin ($10,4 < \text{pH} < 11,5$) d'un composé type indophénol par réaction des ions ammonium avec du phénol et de l'hypochlorite en présence de nitroprussiate comme catalyseur, la coloration obtenue est mesurée au spectrophotomètre à une longueur d'onde de 630 nm [110].

VI - 6 Détermination des nitrites et nitrates (NO_2^- et NO_3^-)

➤ *La nitrification*

La nitrification s'effectue dans des conditions assez spécifiques, elle se déroule en deux étapes, la formation de NO_2^- (la nitritation) puis la formation de NO_3^- (la nitratisation).

a- Nitritation



Cette réaction se fait par une bactérie spécifique appelée : Nitrosomonas (Bactérie aérobie stricte, elle supporte des faibles températures, son pH optimal se situe entre 6,8 et 9) [111].

b- Nitratisation :



La bactérie responsable de cette réaction est appelé : Nitrobacter (c'est une bactérie aérobie stricte, plus exigeante que Nitrosomonas, son activité est inhibée dès que la température est supérieur à 40°C ou inférieur à 5°C , ou bien lorsque le pH dépasse 9 ou inférieur à 5). La présence d'oxygène détermine la distribution des bactéries nitrifiantes et donc les profondeurs auxquelles pourront intervenir les réactions [111].

Les nitrites et les nitrates sont des substances chimiques qui entrent dans le cycle de l'azote. Ce dernier est consommé par les plantes sous forme de nitrates qui sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substances chimiques brutes dans divers procédés industriels. Les nitrites servent surtout d'agents de conservation des aliments, en particulier dans les viandes de salaison. Ils permettent d'éviter le

développement du germe responsable de la toxi-infection alimentaire grave : le botulisme. La présence de ces ions dans l'environnement engendre des nuisances à la santé de l'homme (méthémoglobinémie) sans oublier le phénomène d'eutrophisation [112].

On trouve les nitrates et les nitrites dans trois catégories d'aliments : les légumes (salade, radis, betteraves...) la charcuterie et l'eau. La dose journalière admissible (DJA) fixée par le comité scientifique de l'alimentation humaine de la CEE est de 3.65 mg/kg en nitrates et 0.06 mg de nitrites /kg de poids corporel. Les eaux destinées à la potabilisation et les eaux alimentaires ne doivent pas avoir une teneur supérieure à 50 mg/l de NO_3^- et 0.10 mg/l de NO_2^- . Dans le cas des produits carnés non cuits, la législation fixe les quantités résiduelles maximales de nitrates/nitrites au point de vente au consommateur final, exprimé en NaNO_2 à 50 mg/kg de nitrites et 250 mg/kg de nitrates [113].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la détermination des ions nitrates et nitrites dans les eaux. Le dosage des nitrates impose que la mesure soit réalisée dans les plus courts délais après le prélèvement car les nitrates sont instables, ils sont rapidement réduits.

Les ions nitrates peuvent être dosés directement. Ces méthodes directes présentent souvent un manque de sensibilité et sont affectées par diverses matrices interférentes. Afin de palier à ces deux inconvénients, les nitrates sont souvent préalablement réduits en nitrites, ce sont donc les concentrations en nitrites qui sont évaluées. Cette approche nécessite donc une détermination des teneurs en nitrites présentes dans l'échantillon avant réduction des nitrates. Les concentrations en nitrates se déduisent alors de la différence entre les concentrations en nitrites avant et après réduction [114].

L'une des méthodes les plus courantes de détermination des teneurs en nitrates consiste à réduire les nitrates en nitrites à travers une colonne de cadmium. Les nitrites sont ensuite dosés par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à la longueur d'onde de 540 nm après diazotation de l'amino-4-benzènesulfonamide (sulfanilamide) en conditions acides avec le dichlorure de N-(naphtyl-1)diamino-1,2-éthane (N-1-naphtyl) éthylène diamine [115].

Les nitrates peuvent également être dosés directement par spectrophotométrie d'absorption moléculaire. Ainsi, en présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrophotométrique [115]. Dans les eaux, les nitrates peuvent également être dosés par chromatographie ionique ou directement par spectrophotométrie d'absorbance moléculaire dans l'U.V lorsque la teneur en matière organique est faible [116].

Dans notre travail, c'est la méthode de la réduction des nitrates en nitrites à travers une colonne de cadmium que nous avons utilisée.

La présente méthode permet le dosage des nitrates dans les eaux potables, brutes et les eaux résiduelles par spectrométrie d'absorption moléculaire après réduction en nitrites sur du cadmium. Cette méthode est applicable à la détermination de concentration d'azote nitrique jusqu'à 1 mg/l (N-NO₃). Pour les échantillons contenant plus de 1 mg/l d'azote nitrique ils doivent être dilués avant l'analyse.

Le principe repose de la réduction des nitrates en nitrites par du cadmium (Cd) recouvert d'une couche de cuivre après traitement au sulfate de cuivre. Les nitrites produits, forment avec l' amino-4 benzène sulfonamide un composé diazoïque, lequel couplé avec la N-(Naphtyl-1) diamine 1,2 éthane donne un complexe rose susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 540 nm. Les échantillons sont analysés après établissement d'une courbe d'étalonnage.

VI- 7 Détermination des métaux lourds

Le développement des agglomérations et de l'activité humaine, qu'elle soit domestique, industrielle ou agricole, est à l'origine de la production de la pollution dans le milieu naturel.

Les activités industrielles sont les principales sources de pollution par les métaux lourds. Vue la toxicité de la plupart des métaux (Cd, Pb, Cr...etc.), plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'élimination de ces métaux contenus dans les eaux usées. Parmi ces techniques, la méthode d'adsorption, de précipitation, les procédés d'échange d'ions et les procédés membranaires [117].

Ces techniques sont très coûteuses ce qui rend leurs utilisations limitées, dans cette partie on va tester l'utilisation de la technique d'infiltration percolation sur sable pour l'élimination des métaux lourds contenus dans les eaux usées industrielles.

Les échantillons des eaux usées destinés pour la détermination des métaux lourds subissent une minéralisation avant analyse [118].

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil d'absorption atomique de type Variant piloté par ordinateur, le zinc est déterminé par absorption atomique à flamme alors que le plomb, le cadmium et le chrome sont déterminés par absorption atomique à four.

Absorption atomique

A / Principe

L'absorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique (de résonance en général) d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme ou par évaporation à l'aide d'une surface chauffée électriquement (atomisation) : Excitation par

absorption de longueur d'onde et désexcitation par réémission de longueur d'onde ou chaleur. La figure II-4 illustre une image de l'appareil d'absorption atomique qu'on a utilisé pour la détermination des métaux étudiés.



Figure II-4 : Image d'un appareillage de la spectroscopie d'absorption atomique utilisé

B / La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la **loi de Beer Lambert** selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique ϵ (coefficient d'extinction de la lumière), au trajet optique **L** et à la concentration **c** de l'élément à doser [119].

$$\mathbf{A = \epsilon.L.C} \quad (19)$$

Où $\mathbf{A = \log I_0/I}$ (20)

A = Absorbance de l'élément à doser

I = intensité après absorption par les atomes

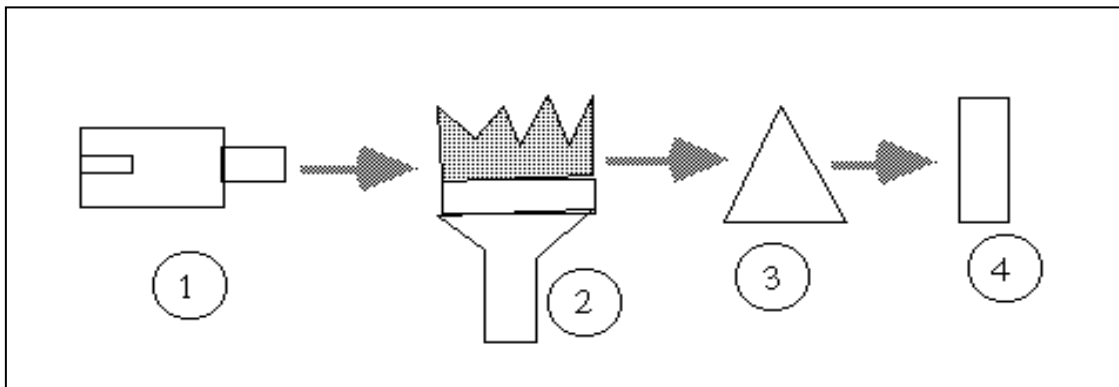
I₀ = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la

fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la raie de dosage utilisée.

C / Appareillage

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ①, d'un brûleur et un nébuliseur ②, d'un monochromateur ③ et d'un détecteur ④ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.



• La lampe à cathode creuse

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

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

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

• Le nébuliseur

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. À l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le rôle est de faire éclater les gouttelettes et d'éliminer les plus grosses. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur.

• La flamme - atomisation

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés.

La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ.

La flamme N_2O /acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

L'absorption de lumière par les atomes fournit un puissant instrument analytique à la fois pour l'analyse quantitative et qualitative. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes.

La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au, le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres.

La source de mesures pour l'absorption atomique la plus courante est la lampe à cathode creuse. Elle consiste en une anode de tungstène et une cathode cylindrique sise dans un tube en verre contenant un gaz inerte, comme l'argon. La cathode est composée de l'élément à analyser.

Le passage l'échantillon à l'état gazeux nécessite de la chaleur. Cette chaleur est générée par une flamme ou un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les échantillons à l'état solide. Un atomiseur de flamme consiste en un nébuliseur qui convertit l'échantillon en un aérosol, qui est alimenté dans le brûleur. L'atomisation se produit dans la flamme qui est habituellement alimentée par de l'acétylène et du protoxyde d'azote.

Un atomiseur électrothermique fournit une grande sensibilité parce qu'il atomise l'échantillon rapidement. L'atomisation se produit dans un four de graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons. Deux courants de gaz inertes sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Le gaz le plus communément utilisé est l'argon.

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage d'une trentaine d'éléments (Cu, Zn, Pb, Cr, Fe, Cd, etc....).

La spectroscopie d'absorption atomique (S.A.A) couvre un vaste éventail d'applications : l'analyse des eaux, des tissus végétaux et animaux, des aliments et boissons, des sols, engrais et sédiments, des liquides biologiques, des produits industriels **[119]**.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I- ANALYSE GRANULOMETRIQUE

La photo ci-dessous montre les deux matériaux qu'on a utilisé, sable de M'zar de couleur marron et le sable de oued sous de couleur grise.



Figure III-1: Image des deux sables utilisés ; sable de Oued Souss et sable de M'zar

L'analyse granulométrique consiste à déterminer la portion des diverses classes de grosseur des particules. Il n'existe pas de méthode parfaite pour déterminer la granulométrie, l'exactitude de la méthode dépend de la nature du matériau objet de l'analyse granulométrique, plus précisément, de la forme géométrique des particules.

L'étude granulométrique des particules permet de déterminer la surface spécifique (m^2/g) du matériau, ce qui permet d'estimer sa capacité d'adsorption des métaux et des substances organiques.

Deux méthodes largement utilisées pour l'analyse granulométrique, la méthode par tamis et la méthode hydrométrique, c'est la première méthode qu'on a utilisée dans cette étude.

Une portion d'échantillon est séchée et séparée par vibration sur une série de tamis superposés. Par la suite, le contenu de chaque tamis est pesé et la fraction d'échantillon recueillie par tamis est rapportée sur la quantité d'échantillon totale, les résultats sont reportés sur une courbe. Cette dernière donne les variations du pourcentage de l'échantillon dont les grains ont un diamètre inférieur à celui des tamis utilisés [120].

Les pourcentages des reflux et celui des tamis cumulés de chaque tamis du sable de M'zar et de Oued Souss sont donnés dans le tableau III-1 :

Tableau III-1 : Résultats des analyses granulométriques des sables de M'zar et de Oued Souss

Diamètre (mm)	1	0,8	0,63	0,5	0,4	0,25	0,2	0,16	0,125	0,1	0,063
% des reflux cumulés (M'zar)	0,00	0,00	0,00	0,15	0,50	14,73	66,73	87,35	93,75	98,76	99,76
% des tamisas cumulés (M'zar)	100	100	100	99,85	99,50	85,27	33,27	12,65	6,25	1,24	0,24
% des reflux cumulés (O. Souss)	1,50	4,20	12,75	24,90	40,19	70,73	84,75	91,75	97,38	98,78	99,50
% des tamisas cumulés (O. Souss)	98,5	95,8	87,25	75,10	59,81	29,27	15,25	8,25	2,62	1,12	0,50

Les pourcentages des tamisas cumulés sont représentés sous forme de courbes granulométriques, en portant les ouvertures des tamis en abscisse et les pourcentages en ordonnée (figure III-2).

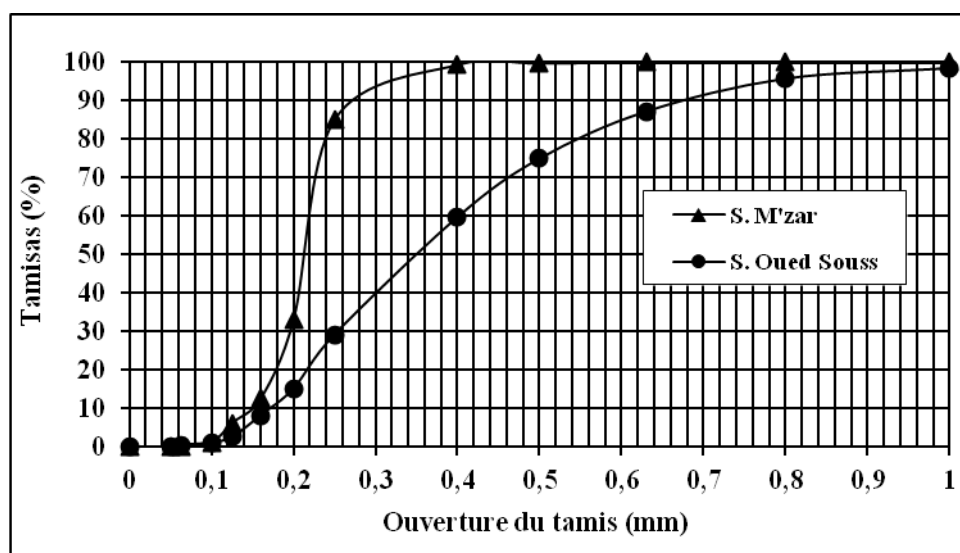


Figure III-2 : Les courbes granulométriques des sables de M'zar et de Oued Souss

A partir de ces courbes, on peut en déduire les diamètres effectifs (D_{10}) et (D_{60}) de chaque sable et par conséquent le coefficient d'uniformité (C_u).

Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau N° III-2 :

Tableau III-2 : Paramètres pondéraux des sables utilisés

Paramètres	Sable de M'zar	Sable d'Oued Souss	Observations
D_{10}	0,15	0,17	D_{10} croissant
D_{60}	0,22	0,40	D_{60} croissant
$C_u = D_{60}/D_{10}$	1,46	2,35	Granulométrie uniforme

D₁₀ : Correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 10 % de la masse de l'échantillon

D₆₀ : Correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laisse passer 60 % de la masse de l'échantillon

On constate que les courbes granulométriques sont continues, le sable de M'zar montre une richesse en éléments très fins avec une granulométrie uniforme ($C_u < 2$) par contre le sable de Oued Souss possède une granulométrie grosse et variée.

Les sables utilisés ont subi au cours de leur utilisation un tassement hydraulique dû à l'alimentation séquentielle par bachées, les paramètres de base sont présentés dans le tableau III-3 suivant :

Tableau III-3 : Paramètres déduites des sables utilisés

Paramètres	Sable M'zar	Sable Oued Souss	Observations
Teneur en eau	0,550	0,500	Sable légèrement humide
Densité relative	1,820	2,616	Assez dense
Porosité (e)	0,362	0,56	36% et 56% du volume total sont occupés par du vide
Masse unitaire sèche (g/cm³)	1,161	1,151	
Perméabilité (cm/s)	2,25	2,89	Perméabilité assez élevée

L'analyse granulométrique des deux sables et la détermination des différents paramètres pondéraux ont montré que le sable de M'zar est matériau humide et moins poreux contrairement au sable de oued Souss.

L'analyse des deux sables par diffraction des rayons X a montré que le sable de M'zar est composé de quartz, de calcite, d'aragonite et d'albite faible, alors que le sable de Oued Souss est composé de quartz, de calcite et d'albite faible (résultats inespérés des diffractogrammes des deux sables), les différents composés et leurs formules chimiques sont regroupés dans le tableau N°III-4.

Tableau III-4 : Analyse du sable par diffraction des rayons X

Type du sable	Nom du composé	Formule chimique
Sable de M'zar	Quartz	SiO ₂
	Calcite	CaCO ₃
	Aragonite	CaCO ₃
	Albite faible	Na(AlSi ₃ O ₈)
Sable de Oued Souss	Quartz	SiO ₂
	Calcite	CaCO ₃
	Albite faible	Na(AlSi ₃ O ₈)

L'analyse des deux matériaux par microanalyse (MEB) montre que le sable de M'zar est riche en oxyde de magnésium et oxyde de silice alors que le sable de Oued Souss, il est riche en oxyde d'aluminium. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau N° III-5.

Tableau III-5 : Pourcentages atomiques des éléments contenus dans le sable de M'zar et celui de Oued Souss (MEB)

	Sable M'zar	Sable Oued Souss
Oxydes	% Moléculaire	% Moléculaire
Na ₂ O	4,19	3,34
MgO	6,99	2,54
Al ₂ O ₃	7,72	15,88
SiO ₂	55,54	45,52
K ₂ O	0,70	3,38
CaO	24,10	23,40
Fe ₂ O ₃	0,76	2,49

II- SUIVI DE QUELQUES PARAMETRES DE POLLUTION

Après passage des eaux usées industrielles décantées à travers le massif filtrant (sable), on effectue le suivi des paramètres étudiés avant et après infiltration sur les colonnes de sable.

En parallèle du suivi de l'élimination des métaux lourds par le procédé d'infiltration percolation avant et après infiltration objet de notre étude, on a effectué un suivi de quelques paramètres physico-chimiques indicateur de pollution à savoir la DBO₅, DCO, MES, PO₄³⁻, NH₄⁺, NO₃⁻ et NO₂⁻.

II-1 Suivi de la demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La figure III-3 monte l'évolution des teneurs de la demande biochimique en oxygène dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et par le sable de M'zar.

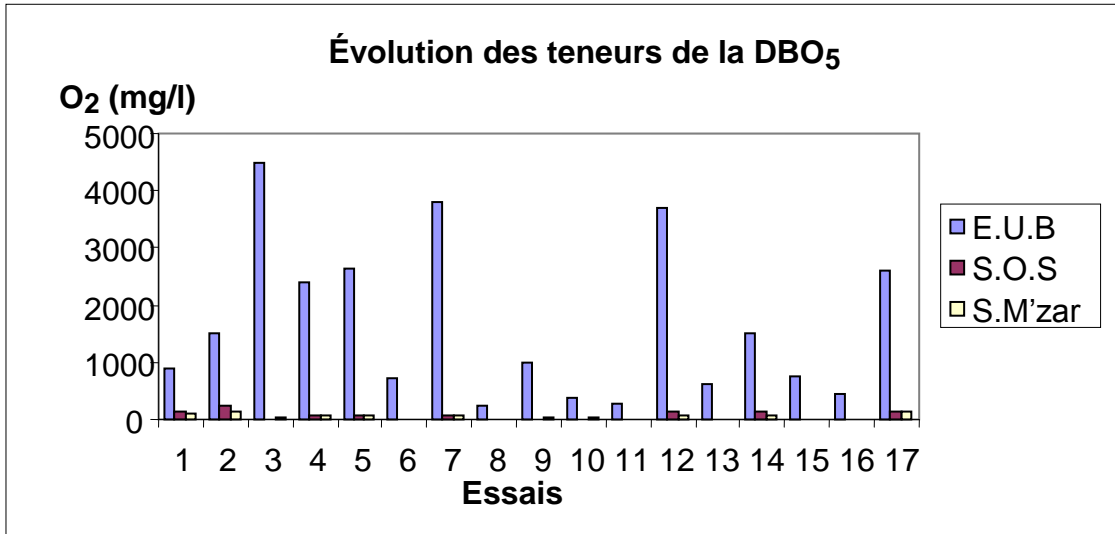


Figure III-3 : Evolution des teneurs de la demande biochimique en oxygène dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et de M'zar

Ces résultats encourageants, sont comparables à ceux trouvés au niveau d'une station d'épuration qui fonctionne avec le même principe (station d'épuration de M'zar et celle de Bensergao), on a un abattement de DBO₅ de **96%** pour le sable de Oued Souss et **97%** pour le sable M'zar.

II-2 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

La figure III-4 monte l'évolution des teneurs de la demande chimique en oxygène dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et celui de M'zar.

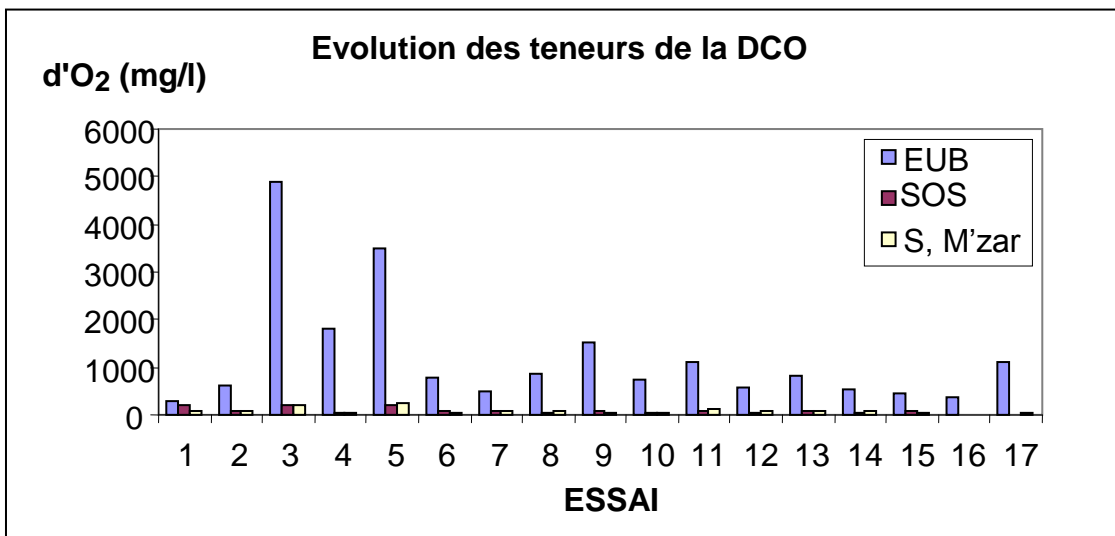


Figure III-4 : Evolution des teneurs de la demande chimique en oxygène dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et de M'zar

Ces résultats sont comparables à ceux trouvés au niveau d'une station d'épuration qui fonctionne avec le même principe (station de bensergho), avec un abattement de DCO de **93%** pour le sable de Oued Souss et pour le sable de M'zar.

II- 3 Suivi de la matière en suspension (MES)

La figure III-5 monte l'évolution des teneurs de la matière en suspension dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de oued Souss et celui de M'zar.

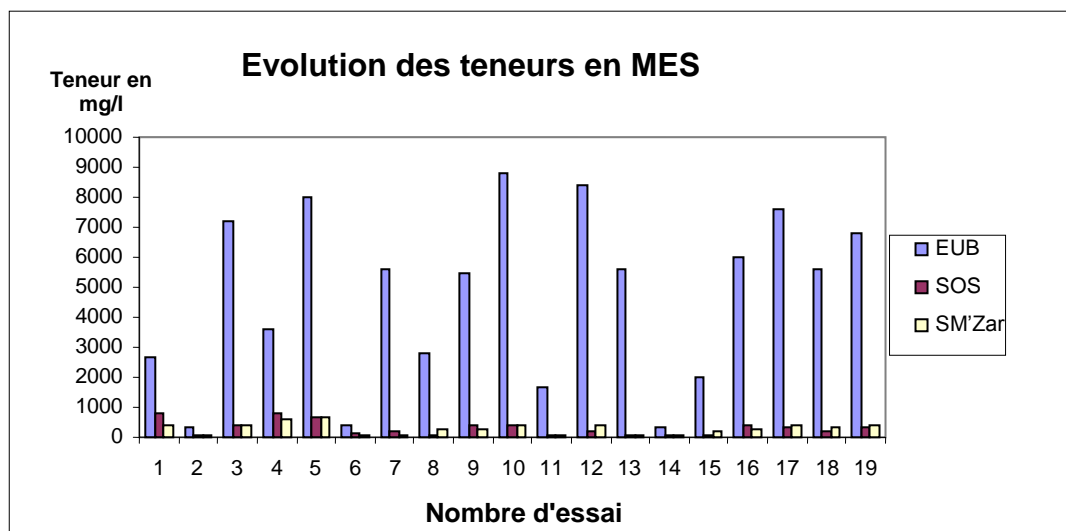


Figure III-5 : Evolution des teneurs de la matière en suspension dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et celui de M'zar.

D'après le calcul des rendements, l'abattement des MES est de **93%** pour le sable de Oued Souss et de **94 %** pour le sable M'zar. Ces résultats sont encourageants pour les deux matériaux testés, avec une légère performance du sable M'zar ceci est due à la présence dans ce dernier des éléments fins.

II- 4 Suivi des orthophosphates (PO_4^{3-})

L'évaluation de la rétention des ions orthophosphates montre que le sable est un matériau efficace pour éliminer ce polluant (Figure III-6). Donc, les sols irrigués par des eaux usées présentent des conditions favorables pour la dépollution des orthophosphates durant leur infiltration. Cette efficacité est due à la présence des éléments chimiques dans le sable qui sont responsables soit à l'adsorption ou à la précipitation des orthophosphates tel que l'aluminium, le fer et le calcium [121].

En effet, les ions aluminium se combinent avec les orthophosphates pour former un précipité de phosphate d'aluminium selon la réaction suivante :

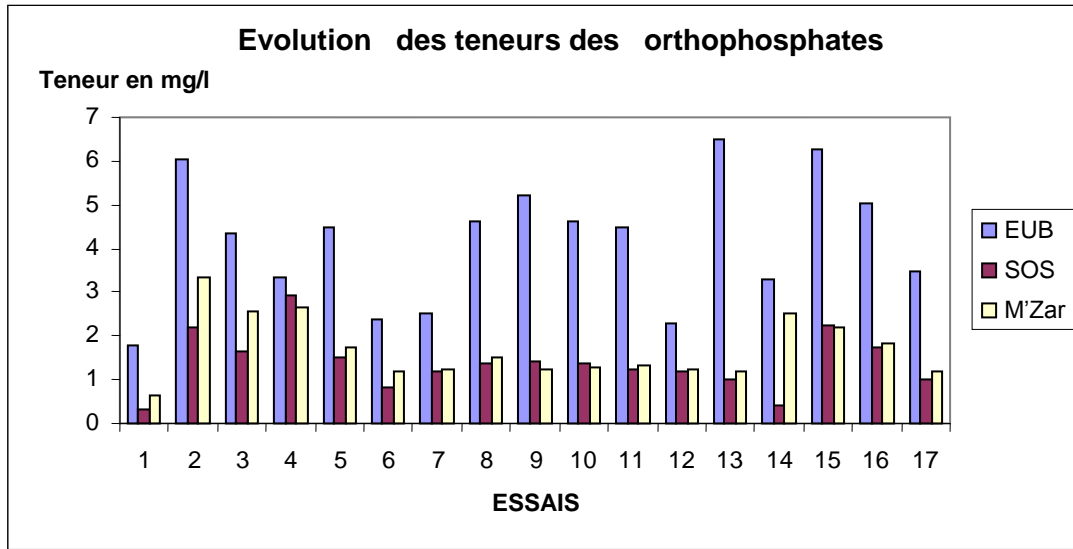


Figure III-6 : Evolution des teneurs des orthophosphates dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et celui de M'zar.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que l'épuration des eaux usées des ions orthophosphates par le procédé d'infiltration percolation sur colonne, nous ont permis de conclure que la rétention du paramètre en question au niveau du système est très importante. Le sable est donc un bon matériau filtrant pour leur élimination.

Ces résultats montrent aussi un abattement de **66,7%** pour le sable de Oued Souss et de **59,2%** pour le sable de M'zar.

II- 5 Suivi des éléments azotés (NH_4^{+} , NO_2^{-} , et NO_3^{-})

La figure III-7 montre l'évolution de la teneur en ion ammonium dans les eaux usées d'Anza avant et après épuration par le procédé d'infiltration sur colonne de sable.

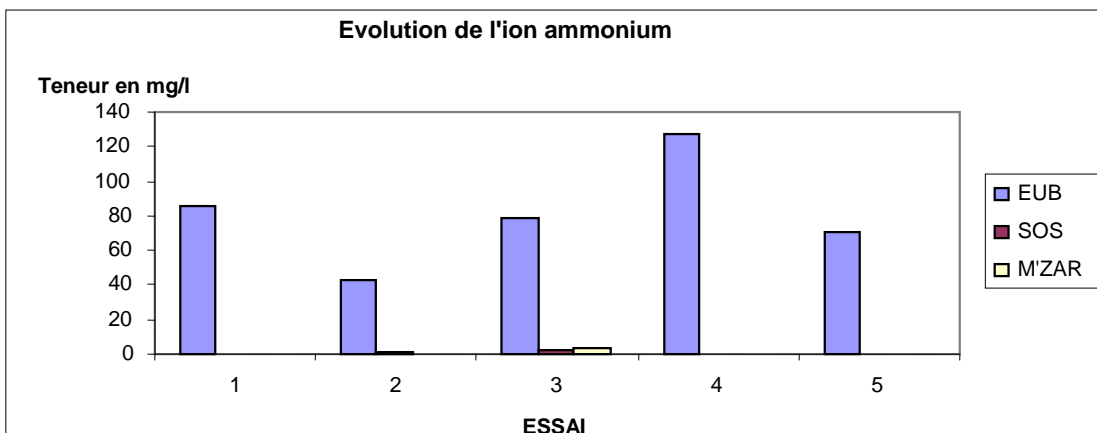


Figure III-7 : Evolution des teneurs de l'ion ammonium dans les brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et celui de M'zar.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré d'une part que les eaux usées industrielles d'Anza sont riches en ion ammonium avec des concentrations qui peuvent aller jusqu'à 127 mg/l, d'autre part l'épuration des eaux usées des ions ammonium par le procédé d'infiltration percolation sur colonne, nous a permis de conclure que la rétention du paramètre en question est quasi-totale, le sable est donc un bon matériau filtrant pour leur élimination. Ces résultats montre aussi un abattement de **99.34%** pour le sable de Oued Souss et de **99,10%** pour le sable de M'zar.

Généralement, ces réactions se déroulent à de faibles profondeurs, des taux d'élimination de **75%** et **96%** de l'ion ammonium ont été observés respectivement dans les 15 et 75 premiers centimètres d'une colonne expérimentale d'infiltration percolation [121].

La figure III-8 illustre les teneurs en nitrates dans les eaux usées des rejets d'Anza avant et après passage sur colonne de sable de M'zar et celui de Oued Souss, d'après la figure les eaux usées brutes d'Anza sont dépourvus en ion nitrates, le passage de ces eaux à travers le massif sableux a abouti à la formation de ce paramètre dans les eaux épurées avec des teneurs qui peuvent aller à plus de 290 mg/l.

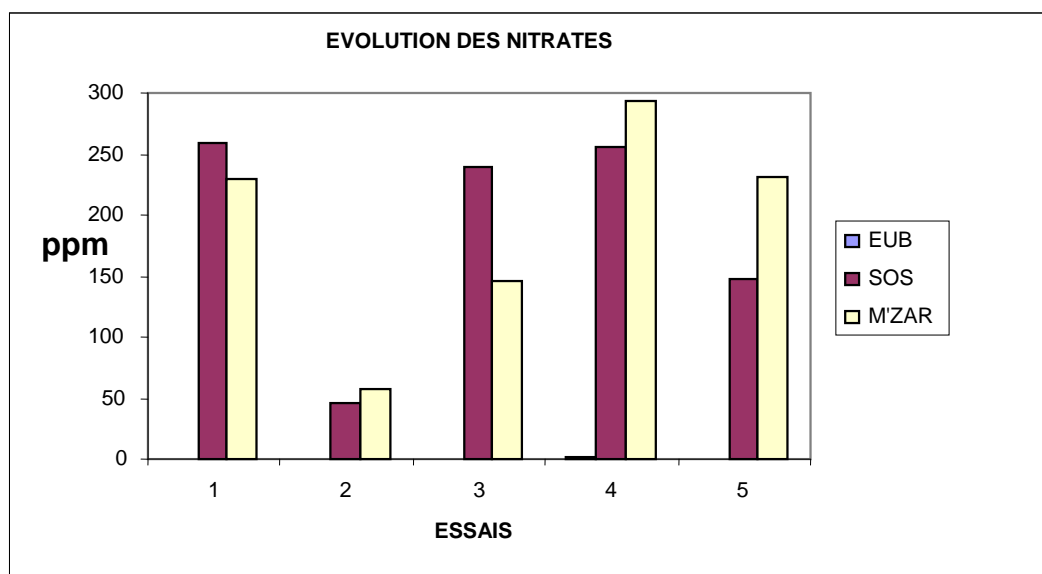


Figure III-8 : Teneurs en nitrates dans les eaux usées des rejets d'Anza avant et après passage sur colonne de sable

La figure III-9 illustre les teneurs en nitrites dans les eaux usées des rejets d'Anza avant et après passage sur colonne de sable de Oued Souss et celui de M'zar, d'après la figure, dans les eaux usées brutes d'Anza on trouve une faible teneur en nitrites, le traitement de ces eaux à travers le massif sableux a abouti à la formation de ce paramètre dans les eaux épurées, avec des teneurs qui peuvent aller à plus de 17 mg/l pour les eaux épurées par le sable de Oued Souss.

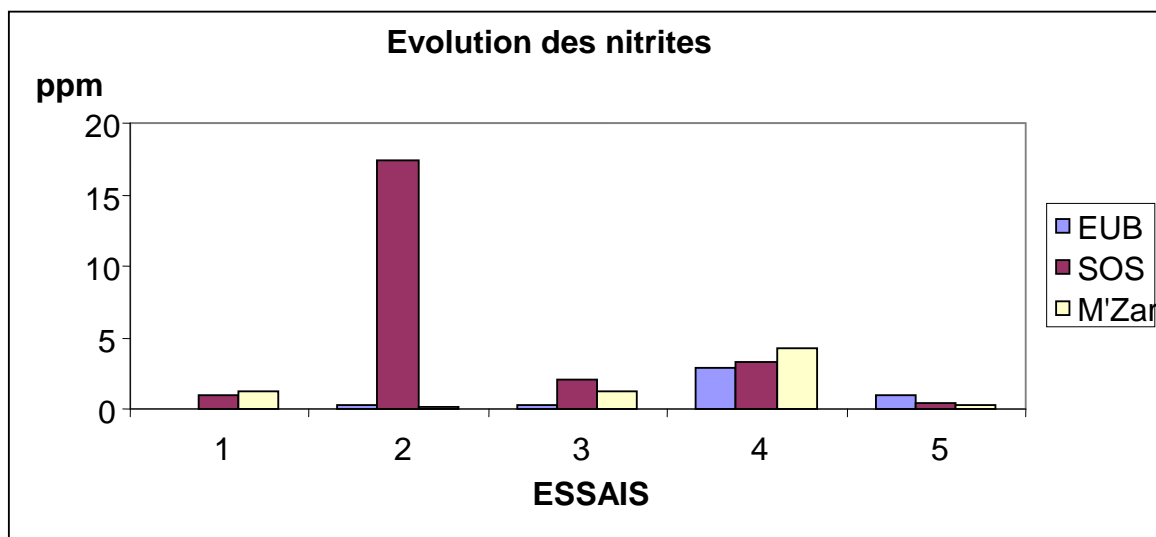


Figure III-9 : Teneurs en nitrites dans les eaux usées des rejets d'Anza avant et après passage sur colonne de sable.

D'après les figures III-7, III-8 et III-9, on assiste à une élimination quasi-totale l'ion ammonium par les colonnes de sable, alors que les nitrates subissent une évolution inverse, de même pour les nitrites. Ceci est dû à la présence des bactéries qui sont responsables de la transformation de l'azote ammoniacal en azote nitrique et nitreux (nitrification), parmi les bactéries responsables de cette transformation on peut citer le germe *Nitrosomonas* et le germe *Nitrobacter* [111].

L'utilisation des eaux épurées à des fins agricoles nécessite l'élimination des nitrates par un procédé de dénitrification, ceci est assuré par des bactéries hétérotrophes (*Bacillus*, *Pseudomonas* et *Achromobacter*), qui transforment l'azote oxydé NO_3^- en azote réduit NH_4^+ et N_2 [123].

La dénitrification nécessite certaines conditions à savoir l'azote sous forme de nitrite, absence d'oxygène, teneurs assez suffisante en donneurs d'électrons (la matière organique dissoute). Au niveau du procédé d'infiltration percolation, l'élimination de l'azote est influencé par plusieurs paramètres à savoir la température, le pH, la vitesse d'infiltration et le rapport $\text{DBO}_5/\text{Azote}$ (1 g d'azote nécessite 2g de carbone) [123].

II- 6 Suivi des métaux lourds (cas du Cd, Pb, Cr et Zn)

Les métaux, en dépassant les normes, sont toxiques pour le corps humain [124], mais plusieurs micro-organismes sont capables de développer une stratégie de résistance aux métaux lourds [125].

Le sable utilisé dans notre étude contient des substances telles que la matière organique contenu dans les eaux usées, les argiles et les zéolites qui peuvent piégés les métaux lourds par divers mécanismes à savoir l'adsorption, la complexation, l'inclusion ou la substitution.

Les figures III-10, III-11, III-12 et III-13 représentent les teneurs des différents métaux (qui font l'objet de notre étude) dans les eaux usées décantées (EUD) et les eaux épurées à travers les différents types de sables (SOS : sable de Oued Souss et SMZ : Sable de M'zar). Cette étape permet de donner une idée sur la migration des différents métaux étudiés.

a) Le plomb

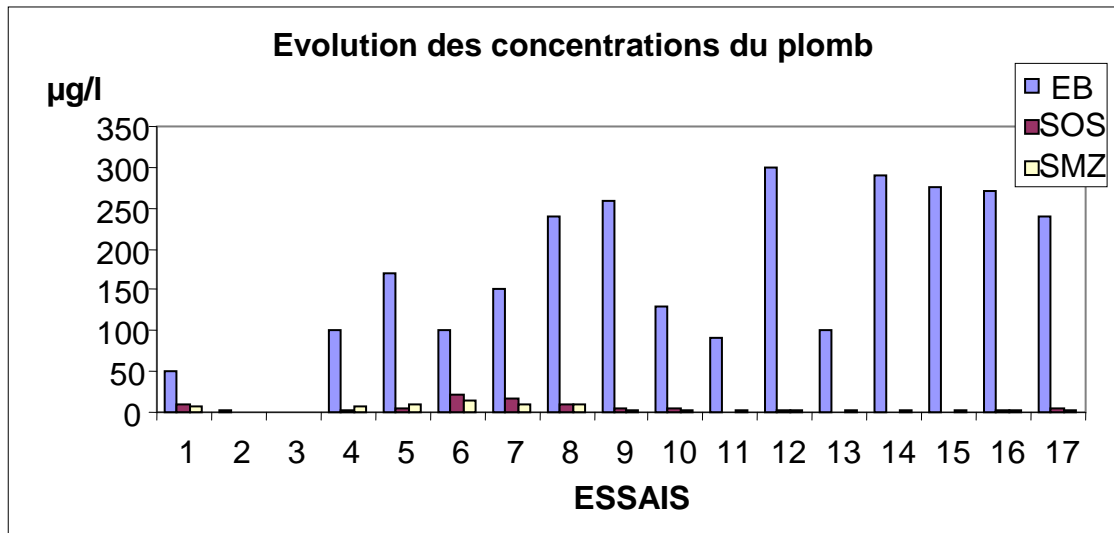


Figure III-10 : Evolution de la concentration du plomb dans les eaux brutes et les eaux épurées par le sable de M'zar et celui de Oued Souss

La figure III-10 montre que la rétention du plomb par les deux massifs est quasi-totale avec un rendement de 97 % pour le sable de Oued Souss et pour le sable de M'zar.

Or, la présence des carbonates dans le sable affecte de manière significative la mobilité du plomb. C'est le cas des sols riches en carbonates où le plomb va être piégé par simple adsorption à la surface de la calcite ou par précipitation ou coprecipitation minérale due aux pH relativement élevés dans ce type de sols [126].

Pour bien illustrer ce rôle essentiel joué par la capacité de rétention d'un sol sur la mobilité du plomb, on peut mentionner, les travaux de recherche qui ont étudié l'adsorption des métaux lourds, dont le plomb, sur trois types de sol : acide, neutre et alcalin, au vu des résultats obtenus par ces auteurs, il apparaît que les caractéristiques minéralogiques et chimiques des deux derniers sols sont favorables à un piégeage du plomb par précipitation ou coprecipitation minérale (carbonates, oxydes, hydroxydes).

Ce piégeage se traduit par de fortes valeurs du coefficient de partage solide/liquide (K_d), ce qui montre une faible mobilité du plomb. Par contre, pour le sol acide, les faibles valeurs mesurées de (K_d) et de plomb adsorbé reflète une plus grande mobilité [127].

b) Le cadmium

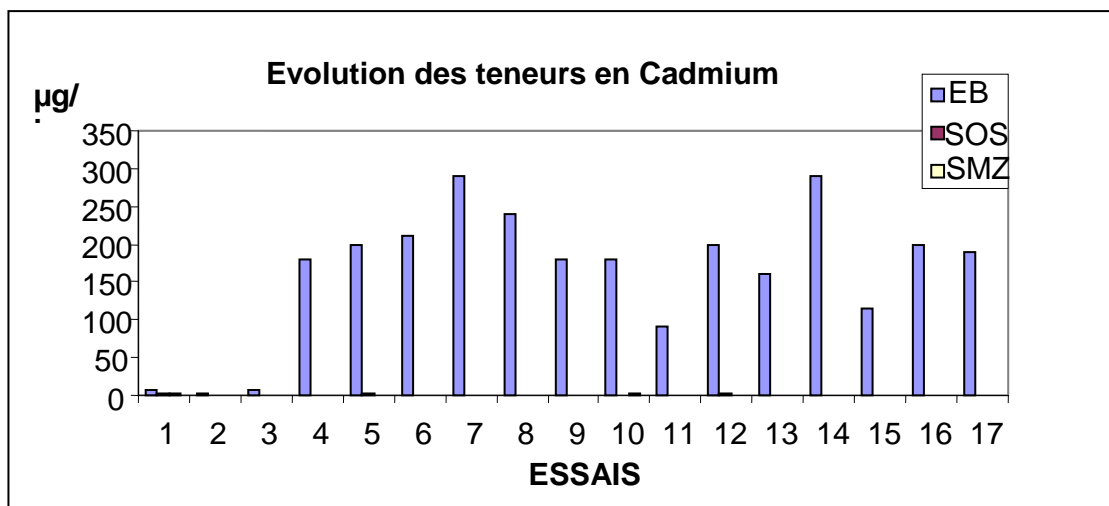


Figure III-11 : Evolution des concentrations du cadmium dans les eaux usées brutes et les eaux épurées par le sable de M'zar et celui de Oued Souss

La détermination des rendements d'élimination du cadmium par les deux massifs sableux a montré que la rétention du cadmium est quasi-totale avec un rendement de 99,54 % pour le sable de Oued Souss et 99,77 % pour le sable de M'zar.

Dans les sols, les métaux lourds se répartissent entre la phase solide et la phase liquide qui constituent ces sols. Le plus souvent, la quantité existant dans la solution du sol ne représente qu'un infime pourcentage de la totalité du polluant. Les métaux se concentrent donc dans la fraction solide du sol, où ils se répartissent dans les différentes fractions organiques et minérales.

Les métaux lourds sont inclus dans les réseaux silicatés ou encore adsorbés à la surface des argiles, dans les sols calcaires, ces métaux sont fixés par les carbonates du calcium soit par adsorption, par précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, ou encore par insertion dans le réseau de CaCO_3 . Les oxydes de fer et de manganèse interviennent aussi dans la rétention de beaucoup de métaux, sans oublier le rôle de la matière organique dans la fixation d'une majeure partie des éléments traces métalliques [128].

Dans le sol, Cd^{2+} est l'espèce ionique du cadmium dominante, à des pH inférieurs à 6,5 le cadmium forme des complexes tel que CdSO_4 ou CdCl_2 . Il est plus facilement retenu par les hydroxydes de fer par la matière organique, la calcite représente la phase de rétention majoritaire du cadmium. La mobilité du cadmium est fonction du pH, entre pH=4 et pH=8, l'adsorption de cet élément sur la phase solide est multipliée par 3 quand le pH augmente d'une unité. Le potentiel redox du milieu est également un facteur important, en conditions réductrices, la mobilité du cadmium est fortement abaissée [129].

d) Le chrome

La figure III-12 montre les concentrations du chrome dans les eaux usées brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et le sable de M'zar

Une étude de la mobilité des métaux lourds a été effectuée par le laboratoire géoscience et environnement de l'université d'Abobo-Adjamé d'Abidjan en collaboration avec le laboratoire des sciences et techniques de l'eau et de l'environnement d'Abidjan et le laboratoire des eaux continentales d'Abidjan a montré que l'évolution verticale des concentrations des métaux lourds au niveau des profils du sol sont plus abondants dans les couches superficielles riches en matières organiques et dans les sols argileux et les sables fins [130].

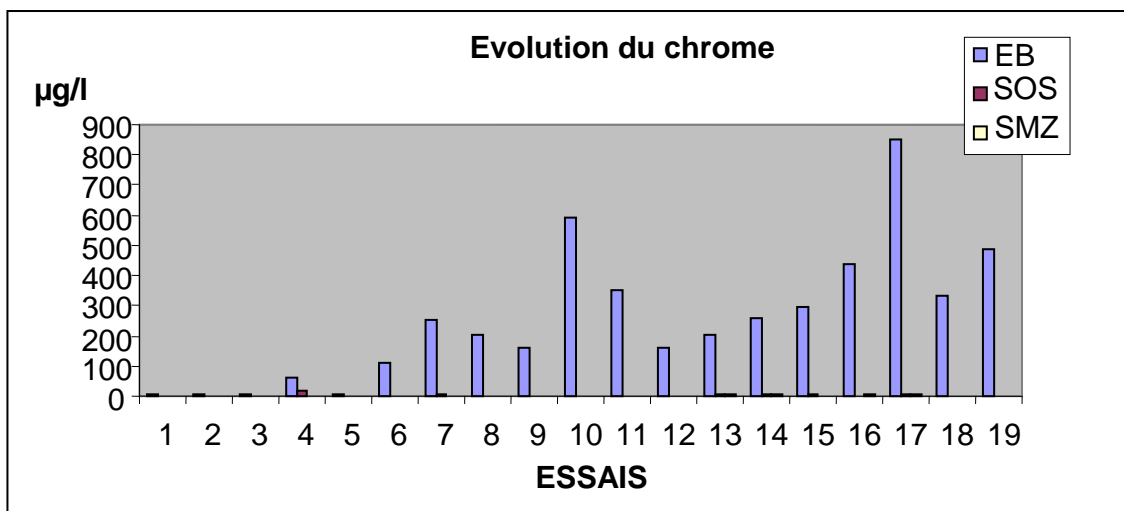


Figure III-12 : Evolution de la teneur en chrome dans les eaux usées brutes et les eaux épurées par le sable de M'zar et celui de Oued Souss

La recherche des mécanismes géochimiques qui gouvernent la migration verticale des métaux lourds ionique a montré que le mécanisme dominant est l'adsorption. Les pH basiques ($7 \leq \text{pH} \leq 10$) en surface et légèrement acides ($6 \leq \text{pH} \leq 7$) en profondeur ont une influence sur la forme chimique des métaux et semblent favoriser le mécanisme d'adsorption [130].

Le calcul des rendements d'élimination du chrome par les deux massifs sableux a montré que la rétention du chrome est quasi-totale, avec un rendement de 98,94 % pour le sable de Oued Souss et 99,46 % pour le sable de M'zar

Une étude de la mobilité du chrome a montré que 94 % du chrome se concentre au niveau du sol, il est retenu essentiellement par précipitation favorisée par le pH basique des différents horizons du sol ou par incorporation dans les différentes phases constitutives du sol (matière organique, carbonates,etc.) [131].

L'étude de la localisation du chrome total a permis de suivre l'évolution de ce métal en fonction de la profondeur. Les résultats obtenus montrent, d'une part que le chrome total est présent dans tous les horizons du sol à des concentrations décroissantes des couches supérieures vers la

profondeur, d'autre part, des résultats indiquent que 80 % du chrome total s'accumule dans l'horizon superficiel (0-5 cm) [131].

d) Le zinc

La figure III-13 montre la teneur du zinc dans les eaux usées brutes et les eaux épurées par le sable de Oued Souss et le sable de M'zar.

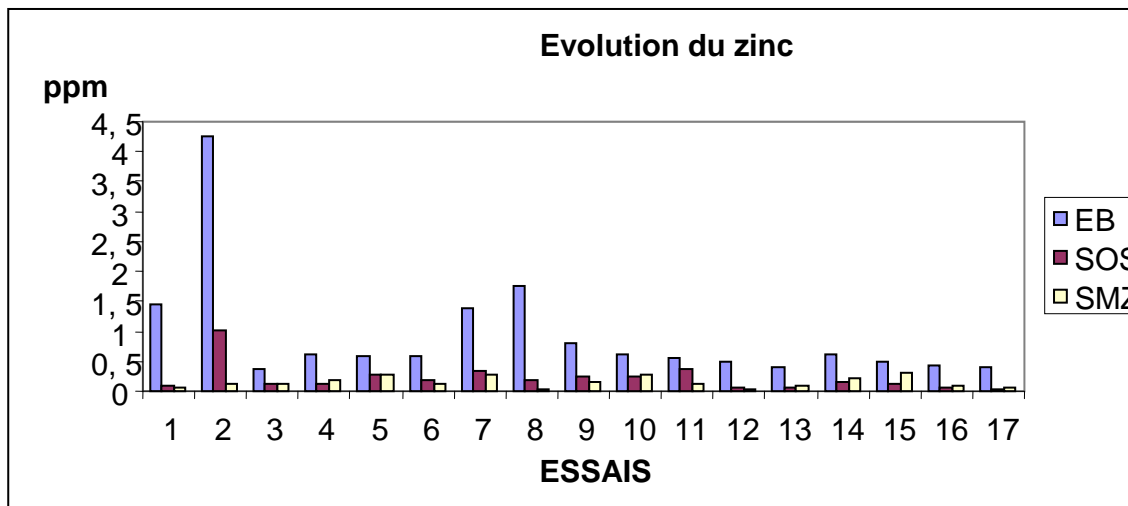


Figure III-13 : Evolution de la concentration en zinc dans les eaux usées brutes et les eaux épurées par le sable de M'zar et le sable de Oued Souss

Dans l'environnement, le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +2 (souvent sous la forme ZnS). Mais plusieurs autres formes ioniques peuvent se trouver dans le sol : Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, ZnO_2^- , $Zn(OH)_2$ [132].

La figure III-13 montre que la rétention du zinc par les deux massifs, avec un rendement de 76,86 % pour le sable de Oued Souss et 83,73 % pour le sable de M'zar. Le zinc s'accumule à la surface des sols, dans les cas de contamination superficielle, c'est rare où le zinc migre en profondeur. L'adsorption du zinc, dans le sol, peut se faire selon deux mécanismes en milieu acide, par échange de cation, en milieu alcalin, par chimisorption.

La matière organique du sol retient le zinc sous des formes stables (complexes avec les acides humiques et fulviques). Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du zinc. Un pH élevé permet une meilleure adsorption du zinc, la matière argileuse peut retenir le zinc assez fortement. Les oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse ont la capacité d'adsorber le zinc et ont tendance à retarder sa mobilité dans le sol [133].

Ces résultats montrent que la fixation des métaux (Cd, Pb et Cr) est quasi-totale par les deux massifs filtrants avec la rétention d'une grande quantité de zinc, le sable de M'zar possède une légère performance par rapport à celui de Oued Souss, celle-ci est due à la richesse du sable de M'zar en éléments très fins qui sont responsables de la rétention des particules très fines. Le tableau

III-6 illustre la comparaison des taux d'élimination des métaux étudiés par le sable de M'zar et par le sable de Oued Souss.

Tableau III-6 : Etude comparative du rendement d'élimination des métaux étudiés par le sable Oued Souss et par le sable de M'zar

	Rendements épuratoires pour le sable Oued Souss	Rendements épuratoires pour le sable M'zar
Cd	99,54 %	99,77 %
Pb	97,04 %	97,17 %
Cr	98,94 %	99,46 %
Zn	76,86 %	83,73 %

La mobilité des métaux lourds dans un milieu poreux est gouvernée par les caractéristiques physico-chimiques de ce milieu, ceci est expliqué par des travaux de recherche qui montrent que le pH joue aussi un rôle très important dans la mobilité des métaux, un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques. La solubilité diminue donc lorsque le pH augmente. Certains métaux sont plus ou moins mobiles selon leur état d'oxydo-réduction. Donc le comportement des métaux lourds dans le sable dépend fortement de la nature et de la proportion des différents composants de ce sol, les argiles peuvent retenir une importante quantité de métaux lourds par adsorption [134]. Une forte teneur en carbonates relève le pH, les carbonates peuvent incorporer des cations métalliques dans leur maille cristalline [135].

La silice est abondamment présente dans les sols sous forme cristalline ou amorphe, des groupements hydroxyles de surface se forment par hydratation, cela permet l'adsorption des cations métalliques [136].

Les différents oxydes et hydroxydes métalliques présents dans le sable (Fer, Aluminium, Manganèse, etc.) jouent aussi un rôle important dans la rétention des ions métalliques, la quantité d'ions ainsi adsorbée dépend fortement du pH du milieu. Les principaux oxydes de fer présents dans les sols sont : L'hématite, la maghémite, la géothite, la lepidocrocite et la ferrihydrite, les oxydes de manganèse jouent un rôle important car ils possèdent une affinité particulière pour certains métaux lourds (Cu, Zn, Ni, Pb...) qu'ils peuvent adsorber en grande quantité [137].

Les substances humiques peuvent fixer les ions métalliques par complexation, la matière organique peut chimisorber efficacement les ions métalliques avec un haut degré de sélectivité. Dans le sol, il existe de nombreux ligands organiques capables de se lier aux métaux lourds de types carboxyliques, phénoliques, carbonyle [138].

L'élimination des métaux est confirmée par des analyses qui ont été effectuées par la RAMSA (Régie autonome multiservice d'Agadir) sur des eaux usées prélevées au niveau de la station

d'épuration de M'zar (abattement entre l'entrée et la sortie de la station), ces essais montrent l'élimination d'une grande quantité du fer et du zinc par le procédé d'infiltration percolation (Cas illustrés par les figures III-14 et III-15) :

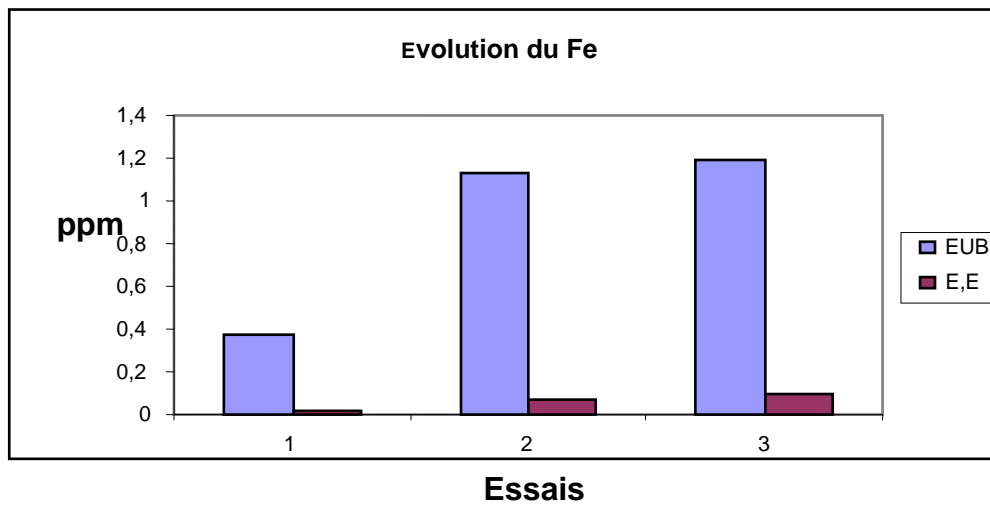


Figure III-14 : Evolution de la teneur en fer dans les usées brutes (EUB) et les eaux épurées (E.E) au niveau de la station d'épuration de M'zar (RAMSA)

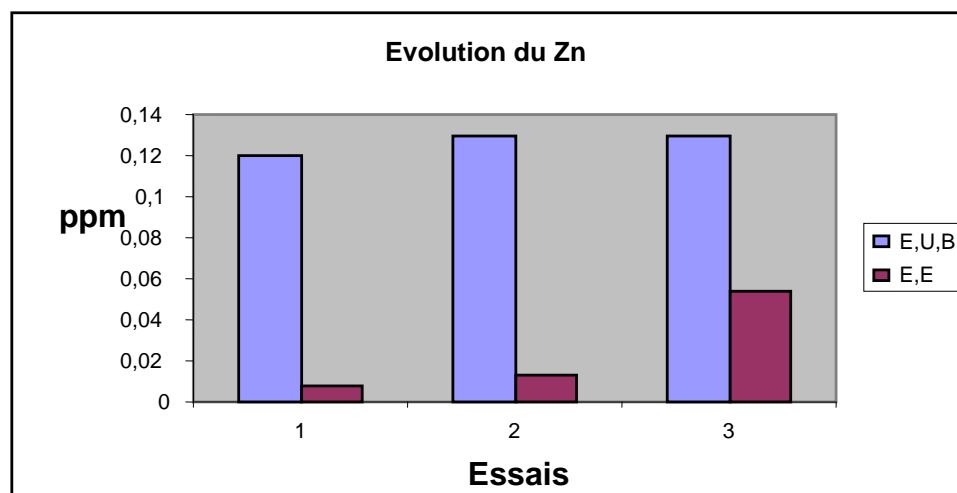


Figure III-15 : Evolution de la teneur en zinc dans les usées brutes (EUB) et les eaux épurées (E.E) au niveau de la station d'épuration de M'zar (RAMSA)

Ces résultats montrent que ce procédé permet l'élimination de ces deux éléments avec un rendement de **93,1 %** pour l'élimination du fer et **80,26 %** pour l'élimination du zinc, ce résultat confirme l'efficacité du procédé d'infiltration-percolation vis-à-vis de l'élimination des métaux traces.

Le tableau III-7 ci-dessous donne un aperçu sur le taux d'élimination des paramètres étudiés par le sable de M'zar et par le sable de Oued Souss.

Tableau III-7 : Etude comparative du taux d'élimination des paramètres étudiés par le sable de M'zar et le sable de Oued Souss.

Paramètres	Sable de M'zar %	Sable de oued souss %
DBO₅	97.00	96.00
DCO	93.00	93.00
MES	94.00	93.00
PO₄³⁻	59.20	66.70
NH₄⁺	99.10	99.34
NO₃⁻	-----	-----
NO₂⁻	-----	-----
Zn	83.73	76.86
Cd	99.77	99.54
Pb	97.17	97.04
Cr	99.46	98.94

II-7 Conclusion

L'infiltration percolation est une adaptation plus ou moins récente des techniques d'épandages. Elle a pour double objectif l'épuration des eaux usées primaires ou secondaires et de recharger les nappes phréatiques en vue d'une réutilisation des eaux vue le déficit hydrique que connaît la région. Plusieurs phénomènes physiques, chimiques et biologiques interviennent au sein d'un bassin d'infiltration percolation.

L'élimination des éléments (Pb, Zn, Cd, Cr) par infiltration percolation peut se faire par divers mécanismes à savoir les phénomènes d'adsorption sur les fractions argileuses et / ou organiques, des mécanismes de précipitation sous forme d'hydroxyde insoluble, des échanges ioniques et des complexations avec la matière organique (complexe organométallique).

Les résultats trouvés montrent que la rétention des métaux (Cd, Pb et Cr) est quasi-totale, avec la rétention d'une grande quantité du zinc. Ils montrent aussi une légère performance du sable de M'zar, cette performance peut être due à la richesse de ce dernier en éléments très fins qui sont responsables de la rétention des particules très fines.

Au cours de ce chapitre nous avons fait un suivi de l'élimination des métaux lourds (Pb, Zn, Cd, Cr) contenus dans les eaux usées industrielles de la ville d'Anza par le procédé d'infiltration percolation (approche sur colonne). Comme nous avons signalé que plusieurs mécanismes

interviennent dans l'élimination des métaux lourds, parmi ces méthodes l'adsorption, nous procéderons dans le prochain chapitre de faire une étude de l'adsorption des métaux étudiés (Cd, Pb, Cr et Zn) sur le sable de M'zar et celui de Oued Souss, ainsi que l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur ce mécanisme (pH, température, quantité de masse de l'adsorbant,etc.).

Chapitre IV

Etude de l'adsorption des métaux étudiés (Cd, Pb, Cr et Zn) sur le sable M'zar et le sable de Oued Souss

I - ADSORPTION

Plusieurs mécanismes gouvernent la migration des métaux lourds dans un milieu poreux, parmi ces mécanismes la précipitation, l'oxydation, l'échange d'ion, la complexation et l'adsorption. C'est ce dernier qu'on va développer dans ce chapitre.

L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption. Elle repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent en surface des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes [139].

Les principaux matériaux adsorbants sont le charbon actif, les zéolithes, le gel de silice, les adsorbants synthétiques (résines, macromolécules), les microalgues, les macroalgues, les moisissures, les déchets industriels (Boues des stations d'épuration), les déchets des hauts fourneaux, les cendres [140].

Différents types d'adsorption sont distingués selon la nature de la force attractive qui prédomine (on parle de chimisorption ou physisorption), on distingue souvent deux types d'adsorption :

- Adsorption de sphère externe dite non spécifique.
- Adsorption de sphère interne dite spécifique

Dans le premier cas, le cation adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact avec la matrice, l'adsorption de sphère interne le cation perd son cortège de molécule d'eau et forme une liaison chimique avec la surface de la matrice, la fixation est plus forte.

Les caractéristiques d'une chimisorption sont :

- Phénomène irréversible
- Liaisons fortes de type covalent (20 à 80 Kcal/mole)

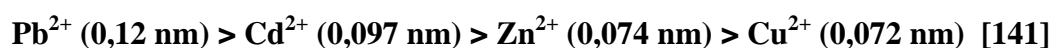
- Energie d'attraction élevée
- Chaleur d'adsorption élevée
- La cinétique de la réaction est lente.

Pour la physisorption :

- Phénomène réversible et rapide
- Force d'attractions d'origine électrostatique type VAN-DER-WAALS.
- Energie faible de 2 à 10 Kcal/mole
- Cinétique rapide

La sélectivité d'adsorption exercée par une surface vis-à-vis de différentes espèces dissoutes dépend des affinités relatives des solutés mais également de leurs concentrations relatives. Le zinc et le plomb ont des comportements assez différents. La chimie du zinc est proche de celle du cadmium. Ces deux éléments sont relativement mobiles par rapport au plomb dont le comportement est proche de celui du cuivre [141].

Les cations métalliques peuvent se fixer en sphère externe à la surface des argiles, cette fixation fait intervenir deux facteurs, la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus son affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation possédant un fort rayon hydraté. Plus le rayon non-hydraté d'un cation est faible et plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égales ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe on peut donc s'attendre à l'ordre de sélectivité suivant :



Dans l'adsorption à sphère interne les cations métalliques ne sont pas soumis qu'à des attractions physiques et peuvent se fixer en particulier à la surface des oxydes de fer, d'aluminium ou de manganèse.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à étudier l'adsorption des métaux lourds (Cd, Pb, Cr et Zn) sur deux types de sables, le sable de Oued Souss (sable gros) et le sable de M'zar (sable fin). Le but de cette étude est de savoir l'effet de la granulométrie du sable sur le taux d'adsorption des métaux lourds.

Les études ont été réalisées par la mise en contact d'une masse de sable avec 50 ml de la solution métallique d'une concentration donnée préparée à partir d'un sel, le pH de la solution est ajusté à 4,5 à l'aide de l'acide nitrique dilué pour obtenir une solution stable en

évitant la précipitation des métaux en formant des hydroxydes introduisant des incertitudes dans l'interprétation des résultats. Les cations métalliques ont été préparés à partir des sels suivants : pour le plomb on a utilisé $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ pour le cadmium, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ pour le chrome et $ZnCl_2$ pour le zinc, les concentrations préparées pour chaque élément est de 1 g/l.

Après l'équilibre, les suspensions ont été laissées décantées pendant une nuit et les surnageants ont été mis dans des flacons en polyéthylène de 50 ml, acidifiés au pH 1,5 à 2 au moyen de HNO_3 concentré. Les métaux dans les solutions ont été déterminés par spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

La quantité du métal adsorbé sur le sable est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_0 - C_e) * V / W$$

Q_e : la quantité du métal adsorbé sur le sable en mg/g

C_0 : la concentration initiale en solution en mg/l

C_e : la concentration du métal dans la solution à l'équilibre en mg/l

V : Le volume de la solution en litre

W : la masse du sable sec en gramme

Le tableau N° IV-1 ci-dessous montre le taux d'adsorption des métaux lourds par ces deux types de matériaux.

Tableau IV-1 : Etude comparative du taux d'adsorption des métaux (Cd, Pb, Cr et Zn) par le sable Oued sous et celui de M'zar

		Taux d'adsorption en %		
		1 g de sable	3 g de sable	6 g de sable
Zinc	S.O.S	78,00	89,00	91,40
	S.MZ	82,00	93,00	97,00
Cadmium	S.O.S	85,56	88,33	95,56
	S.MZ	95,88	98,2	99,4
Plomb	S.O.S	85,29	89,61	92,2
	S.MZ	86,5	97,2	97,3
Chrome	S.O.S	90,02	90,28	98,03
	S.MZ	90,59	90,98	99,12

Le taux d'adsorption est calculé à partir de la formule suivante :

$$\text{Taux en \%} = (C_0 - C_e) * 100 / C_0$$

C_0 : la concentration initiale en solution en mg/l

C_e : la concentration du métal dans la solution à l'équilibre en mg/l

Les valeurs que nous avons trouvées montrent clairement que la granulométrie influe sur les taux d'élimination des métaux étudiés. Cette constatation a été mise en évidence par d'autres chercheurs [142].

A la lumière des résultats, le sable de M'zar a donné un bon taux d'adsorption par rapport au sable de Oued souss, c'est pour cela notre étude sera axée sur l'adsorption des métaux lourds sur le sable de M'zar qui présente une granulométrie fine.

Les paramètres influençant le mécanisme d'adsorption ont été développés dans cette patrie à savoir l'effet de la masse de l'adsorbant, la cinétique d'adsorption, l'effet du pH, l'effet de la concentration initiale en métal et l'effet de la température.

Les modèles d'adsorption sont habituellement utilisés pour étudier la relation entre la concentration du polluant dans la phase liquide et dans la phase solide à l'équilibre et à température constante. Les modèles les plus utilisés sont le modèle de Langmuir et celui de Freundlich. Ces modèles ont été initialement développés pour l'adsorption des gaz sur des surfaces planes tels que le verre, le mica et le platine, ils sont également utilisés pour l'étude de l'adsorption des ions métalliques dans les sols et les constituants du sol [143].

Cependant, les processus d'adsorption n'ont pas toujours le temps d'atteindre l'équilibre lors d'une réaction, mais ils sont limités par les études cinétiques.

I-1 Isotherme de Langmuir

D'après STUMM et MORGAN (1996), la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que le nombre de sites d'adsorption «S» à la surface d'un solide devient occupé par l'adsorbat de la solution «M». En employant une stœchiométrie (1:1), on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :



Où «SM» est l'adsorbat sur un site d'adsorption. La constante d'équilibre pour la réaction (23) peut être représentée par la relation suivante :

$$[SM] / [S]*[M] = b = \exp (-\Delta G/RT) \quad (24)$$

Où :

b : La constante d'équilibre de la réaction

ΔG : La variation d'énergie libre

R : La constante des gaz parfaits

T : La température

En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'adsorption « S_T » l'expression ci-dessous devienne :

$$[S_T] = [S] + [SM] \quad (25)$$

En combinant les équations (24) et (25), on obtient alors la relation mathématique suivante :

$$[SM] = b S_T [SM] / (1 + b [M]) \quad (26)$$

En définissant la concentration de surface «q» par l'expression ci-dessous :

$$q = [S] / \text{masse d'adsorbant} \quad (27)$$

$$q_{\max} = [S_T] / \text{masse d'adsorbant} \quad (28)$$

On obtient l'expression générale de l'équation de Langmuir

$$q = q_{\max} b [M] / (1 + b [M]) \quad (29)$$

Les conditions pour la validité de cet isotherme d'adsorption sont les suivantes :

- a) L'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche.
- b) Tous les sites d'adsorption sont équivalents et se répartissent de manière uniforme à la surface.
- c) La capacité d'une molécule à s'adsorber à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins. Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours le cas.

On peut transformer l'équation (29) sous une forme linéaire :

$$1/q = 1/q_{\max} + 1 / (b q_{\max} [M]) \quad (30)$$

Selon l'équation (30), l'ordonnée à l'origine permet de calculer « q_{max} » et la pente permet de déterminer la constante d'équilibre « b »

I-2 Isotherme de Freundlich

Il est également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, c'est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q = m [M]^n \quad (31)$$

Où « q » est la quantité adsorbée associée à l'adsorbant « m » réfère à la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de l'adsorbant en solution, « n » est la mesure de non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. L'équation est applicable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption avec une surface hétérogène. Lorsque $n = 1$, tous les sites sont semblables et l'isotherme de Freundlich se ramène à une isotherme de Langmuir pour lequel $q_{max} \rightarrow \infty$ [144].

L'isotherme de Freundlich est obtenue par passage en échelle logarithmique.

$$\ln q = \ln k_f + n_f \ln C_e \quad (32)$$

q : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g)

C_e : concentration de l'adsorbant à l'équilibre d'adsorption en mg/l

K_f et n_f : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

II – ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LE SABLE M'ZAR

II – 1 Adsorption du zinc

II-1-1 Effet de la quantité du sable sur la rétention du zinc

Cette partie a pour objectif la détermination de la masse du sable minimale qui abouti à une rétention maximale de ce métal, pour cela nous avons choisi une concentration de 0,5 mg/l du zinc, à partir de laquelle on prend un volume de 50 ml et en fait varier la masse du sable. Après une heure d'agitation suivie d'une nuit de repos (manque d'un centrifugeuse qui permet l'accélération de la décantation), le surnageant est acidifié à un pH inférieure à 2 par l'acide nitrique concentré (1 ml d'acide pour 100 ml d'échantillon), les quantités du zinc résiduelles ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme.

La figure IV-1 ci-dessous représente la variation du taux de rétention du zinc en fonction de la masse du sable de M'zar.

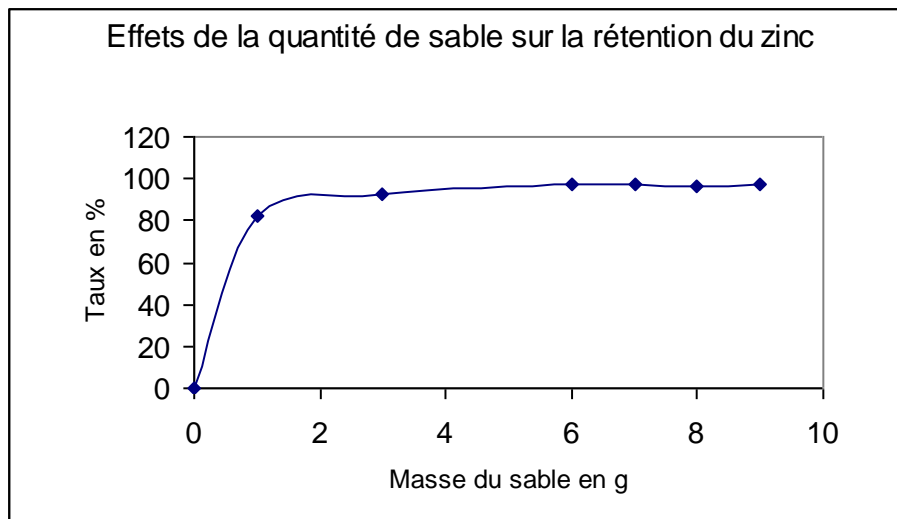


Figure IV-1 : Variation du taux de rétention du zinc en fonction de la masse du sable de M'zar ($C_i=0,5\text{mg/l}$; $\text{pH} = 4,5$ et $T= 25^\circ\text{C}$).

D'après cette courbe, la quantité du zinc adsorbé augmente avec la masse du sable mise en solution pour se stabiliser à des valeurs proche de 6g. Une masse de 6g de sable est suffisante pour éliminer presque 97 % du métal pour une heure d'agitation à une température 25°C suivie d'une nuit de repos, par la suite cette masse est choisie pour le reste des essais.

II-1-2 Cinétique d'adsorption du zinc

Dans cette partie, on fait un suivi de la quantité adsorbée en fonction du temps, cette étude cinétique est primordiale, elle a pour but de déterminer le temps de contact entre le sable et la solution (adsorbant/adsorbat) à traiter.

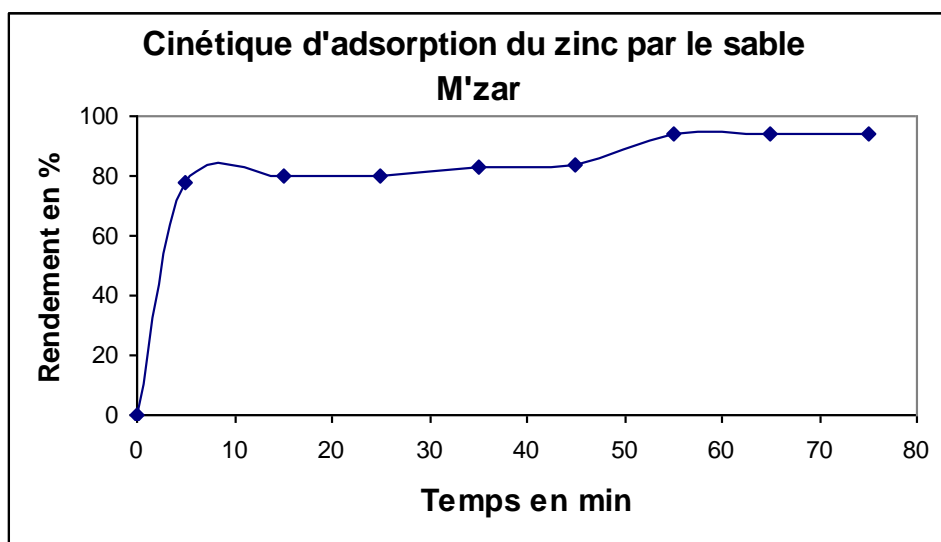


Figure IV-2 : Taux de rétention du Zinc en fonction du temps pour le sable de M'zar ($C_i=0,5\text{mg/l}$; $\text{pH} = 4,5$ et $T= 25^\circ\text{C}$).

La cinétique de fixation du zinc par le sable de M'zar montre que le phénomène de fixation est très rapide, avec deux phases, une phase rapide qui se déroule dans les premiers 5 minutes avec un taux d'élimination de 78 %, et une phase lente qui dure presque 50 minutes avec un taux d'élimination de 94% qui correspond au temps d'équilibre.

La figure IV-2 représente la cinétique de fixation du zinc par le sable de M'zar.

II-1-3 Effet de pH sur la rétention du Zinc par le sable de M'zar

L'adsorption des métaux lourds dépend du pH du milieu. En effet, il agit aussi bien sur la charge de surface du matériau adsorbant que sur la répartition et la spéciation des cations [145].

L'étude de l'adsorption du zinc par le sable de M'zar a été étudiée en utilisant une solution de 0,50 mg/l en zinc et une masse de sable de 6 g. les valeurs de pH varient entre 2 et 12, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présents en fonction du pH. Ce dernier est ajusté, si besoin, en début de l'expérience avec de l'acide nitrique (0,1M) ou de la base NaOH (0,1M), le mélange est mis en agitation pendant une heure.

La figure IV-3 montre l'influence du pH sur la quantité adsorbées du zinc sur le sable de M'zar.

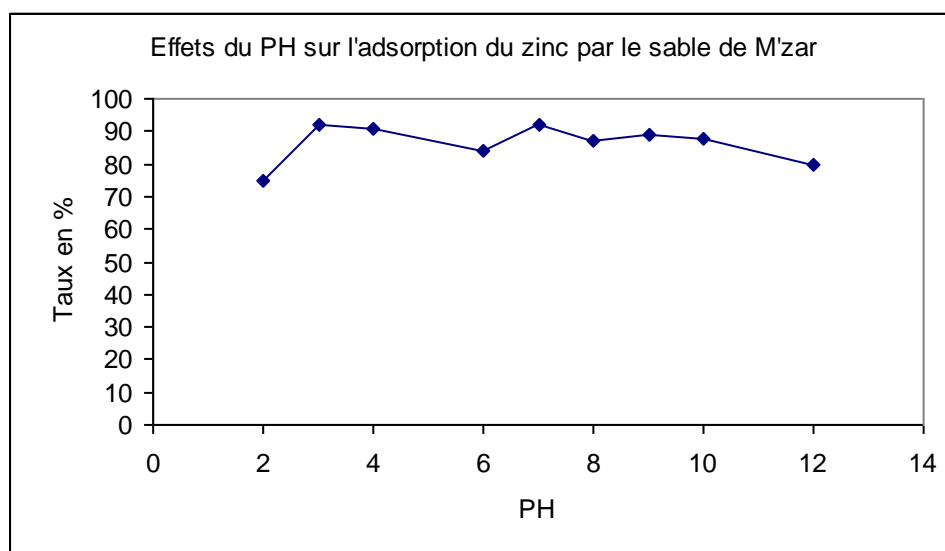


Figure IV-3 : Taux de rétention du Zinc en fonction du pH pour le sable de M'zar (Ci=0,5mg/l; T= 25 °C)

La figure IV-3 montre que pour des petites valeurs de pH la rétention du zinc est faible, alors que pour des valeurs entre 3 et 9 le taux de rétention est presque stable et

maximale (90 %). Pour des pH basique (pH > 9) la quantité adsorbée diminue, cette constatation a été confirmée par d'autres chercheurs [146].

Or, pour des pH fortement acide la faible rétention du sable peut être expliquée par le fait qu'à ce pH la plupart des sites d'adsorption sont protonés.

Pour les pH fortement alcalins la capacité d'adsorption diminue cela est due à la formation d'hydroxyde de zinc qui reste en suspension dans la solution (difficilement décantable), l'ajout de l'acide nitrique au surnageant provoque la libération du zinc en solution et par conséquent la diminution du taux d'adsorption du zinc.

II-1-4 Effet de la concentration initiale sur la rétention du zinc par le sable M'zar

La concentration initiale du métal a une influence sur la capacité de rétention du sable utilisé. Des valeurs de concentrations de 0 à 3 mg/l de zinc ont été considérées, les résultats sont représentés sur la figure suivante :

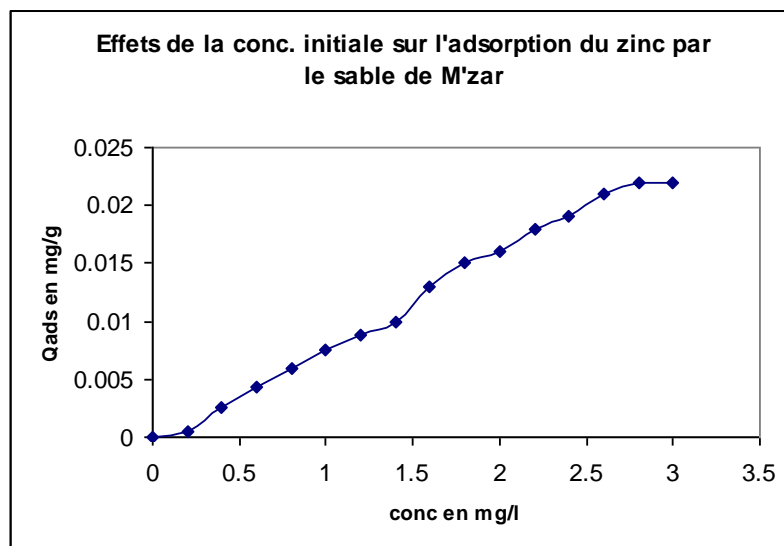


Figure IV-4 : Variation de la quantité adsorbée Q_e du Zinc en fonction de sa concentration initiale par le sable de M'zar (pH = 4,5 ; T= 25°C et m = 6g).

D'après la figure IV-4, l'adsorption du Zinc est influencée par sa concentration initiale, elle montre une augmentation rapide de la capacité de rétention dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale, ce qui montre qu'avec les concentrations testées on n'est pas encore arrivé à la saturation de l'adsorbant. La quantité maximale adsorbée peut être déterminée par les isothermes d'adsorption surtout l'isotherme de Langmuir.

II-1-5 Isotherme d'adsorption du Zinc par le sable de M'zar

Les isothermes représentent la variation de la quantité de substances adsorbées par unité de masse de l'adsorbant, ou unité de surface en fonction de l'activité de l'adsorbat, dans

la phase liquide ou gazeuse en équilibre, dans des conditions de pression et de température données.

La variation de la quantité retenue exprimée sous forme de concentration retenue est représentée en fonction de la concentration du Zinc en solution à l'équilibre. Cette variation nous permet de caractériser le type d'isotherme qui définit l'adsorption du métal étudié à la surface de matériau.

i) Modèle de Langmuir

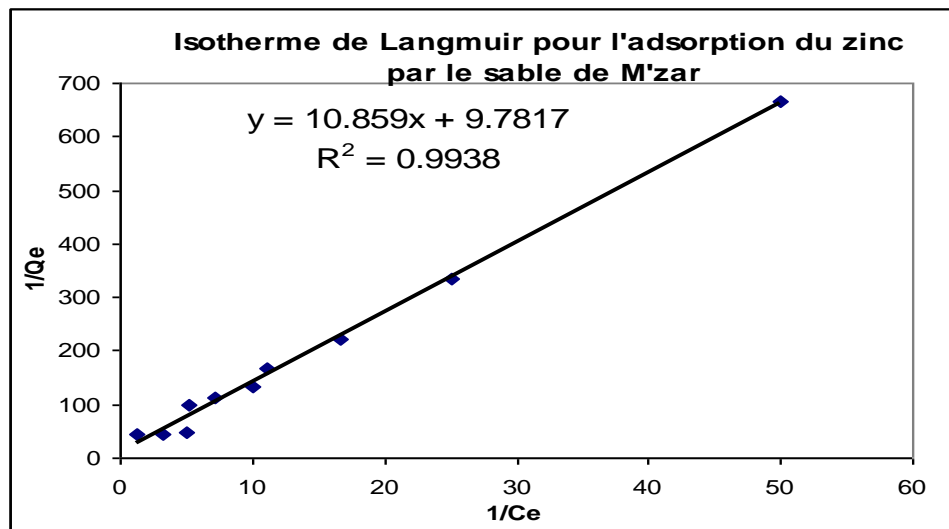


Figure IV-5 : Isotherme d'adsorption du Zinc sur le sable de M'zar selon le modèle de Langmuir (m=6g; pH = 4,5 ; T= 25°C et V= 50 ml).

ii) Modèle de Freundlich

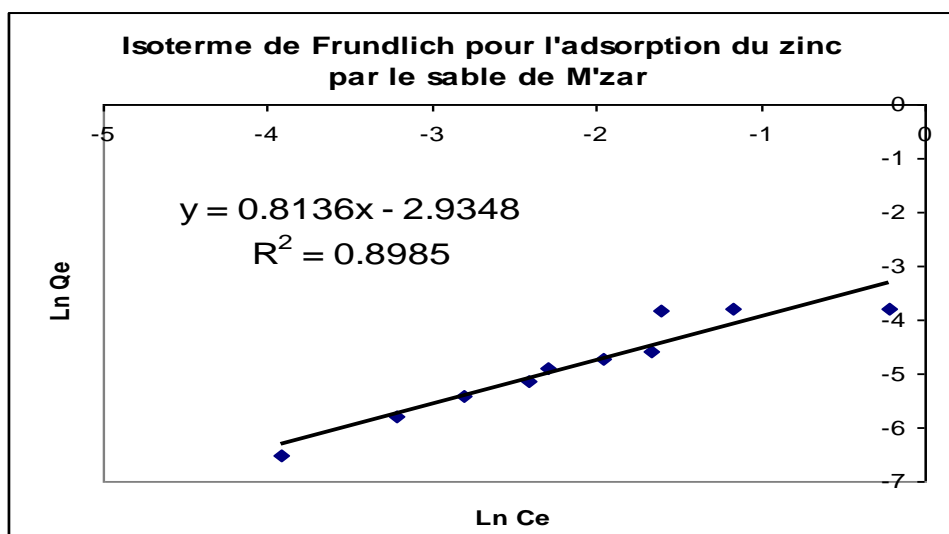


Figure IV-6 : Isotherme d'adsorption du Zinc sur le sable de M'zar selon le modèle de Freundlich (m=6g; pH = 4,5 ; T= 25°C et V= 50 ml).

Le modèle thermodynamique de Langmuir n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogène à énergie égale sans interactions latérales entre les particules adsorbées.

L'application de ces formes linéarisées des équations de Langmuir et de Freundlich dans le cas de cette étude a permis de vérifier que le modèle Langmuir est parfaitement applicable pour l'adsorption du zinc par le sable de M'zar. Cette constatation est tirée d'après les coefficients de corrélations obtenus pour les deux modèles, **0,9938** dans le cas de l'isotherme de Langmuir et **0,8985** dans le cas de l'isotherme de Freundlich.

Les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du Zinc sur le sable de M'zar.

Conditions d'adsorptions				Constantes d'adsorptions					
				FREUNDLICH			LANGMUIR		
Métal	temps d'équilibre (H)	Gamme de Conc.en mg/l	Quantité de sable en g	Kf (mg/g)	n	R ²	qm (mg/g)	b (l/mg)	R ²
Zn	1	0,2 -3,5	6	0,053	0,8136	0,8985	0,10	0,90	0,9938

II-1-6 Effet de la température sur l'adsorption du Zinc par le sable M'zar

La température est un facteur primordial dans le phénomène d'adsorption, l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches, ces derniers montrent que les quantités adsorbées augmentent avec l'élévation de la température [147]. Autres études ont montré un effet contraire [148].

Selon (KHANGAN et al.1992), l'adsorption du zinc diminue légèrement en augmentant la température, le pourcentage d'adsorption à 30 °C, 50 °C, et 90°C est respectivement de 72 %, 71% et 69%. Selon la littérature, la capacité d'adsorption augmente avec l'élévation de la température pour un certain intervalle de température, puis diminue par la suite.

Une augmentation de la capacité d'adsorption avec la température peut être expliquée par une désolvation des espèces métalliques et un accroissement du taux de diffusion particulière, alors que la diminution est attribuable à une destruction des sites d'adsorption.

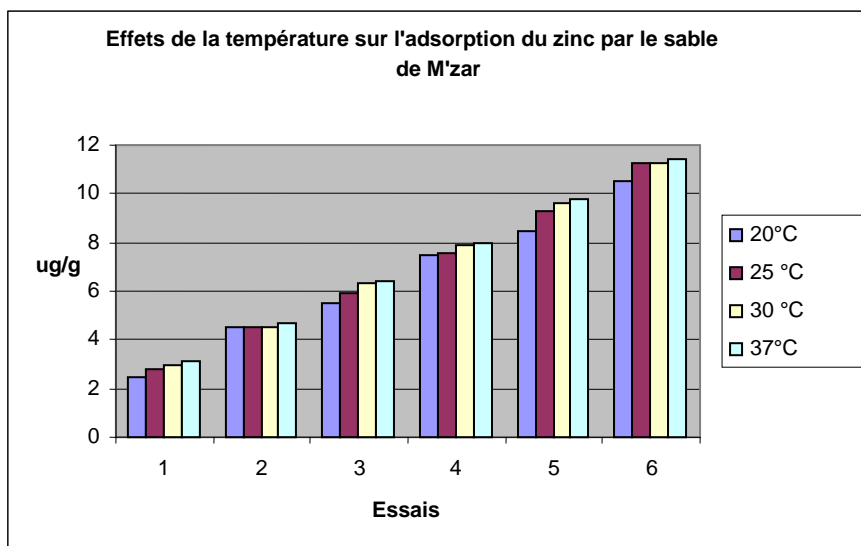


Figure IV-7 : Variation des capacités d'adsorption du Zn sur le sable de M'zar en fonction de la température à différentes concentrations (m = 6g;pH = 4,5;V=50 ml)

D'après notre étude, on remarque que le taux d'adsorption du zinc augmente légèrement avec la montée de la température, pour bien illustrer le phénomène il faut tester d'autre valeur de température plus élevée, surtout des températures allant jusqu'à 90°C.

II – 2 Adsorption du chrome (III)

II-2-1 Effet de la quantité du sable sur la rétention du chrome

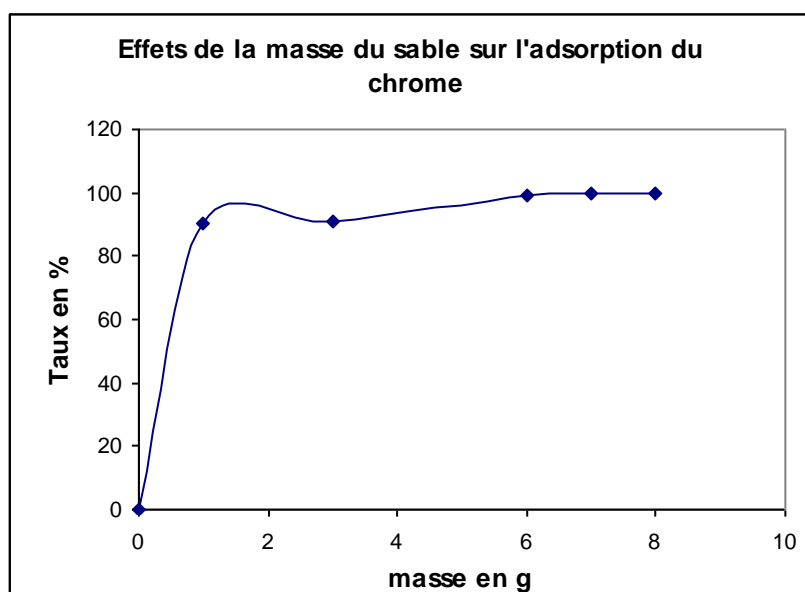


Figure IV-8 : Variation du taux de rétention du chrome en fonction de la masse du sable de M'zar (Ci=0,2mg/l ; pH = 4,50 et T= 25°C).

Cette partie a pour objectif la détermination de la masse minimale du sable qui abouti à une rétention maximale de ce métal, pour cela nous avons choisi une concentration de 0,2 mg/l du chrome, à partir de laquelle on prend un volume de 50 ml et en fait varier la masse du sable. Après une heure d'agitation suivi d'une nuit de repos on procède à l'analyse du chrome résiduel dans le surnageant par spectrophotomètre d'absorption atomique à Four.

La figure IV-8 représente la variation du taux de rétention du chrome en fonction de la masse du sable de M'zar.

La concentration d'adsorbant influe sur la capacité d'adsorption, la quantité de chrome adsorbée augmente avec la masse du sable mise en solution pour se stabiliser à une masse de 5g, cette dernière permet d'atteindre un taux d'élimination de 99% chrome. C'est cette masse que nous avons choisi pour suivre la cinétique d'adsorption, l'effet du pH, l'effet de la concentration initiale ...etc.

II-2-2 Cinétique d'adsorption du chrome

L'adsorption est fonction du temps de contact, pour cela nous avons choisi des temps de contact allons de 5 à 75 min, la figure IV-9 montre l'évolution de l'adsorption du chrome en fonction du temps.

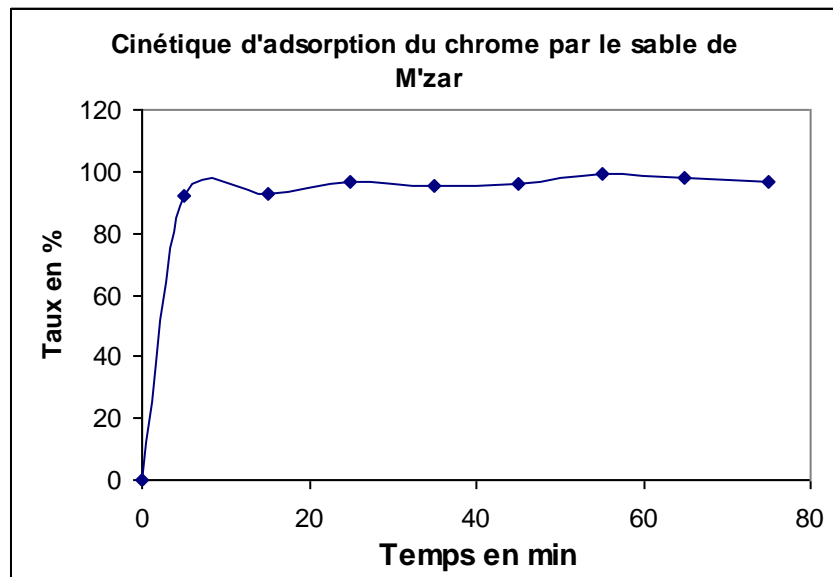


Figure IV-9 : Taux de rétention du chrome en fonction du temps pour le sable de M'zar (Ci=0,2mg/l ; pH = 4,50 et T= 25°C)

Les résultats que nous avons trouvés ont montré que le rendement maximal d'adsorption du chrome est atteint très rapidement, 5 minutes sont suffisantes pour atteindre un taux supérieur à **91%**.

II-2-3 Effet du pH sur la rétention du chrome par le sable M'zar

L'étude de l'adsorption du chrome par le sable M'zar a été étudiée en utilisant des solutions en chrome avec une concentration de **0,20 mg/l** et une masse de sable de 5 g, les valeurs de pH varient entre 2 et 12, le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présents en fonction du pH. Ce dernier est ajusté, si besoin, en début de l'expérience avec de l'acide nitrique (0,1M) ou de la base NaOH (0,1M), le mélange est mis en agitation pendant une heure.

La figure IV-10 ci-dessous montre l'influence du pH sur les quantités du chrome adsorbées par le sable M'zar.

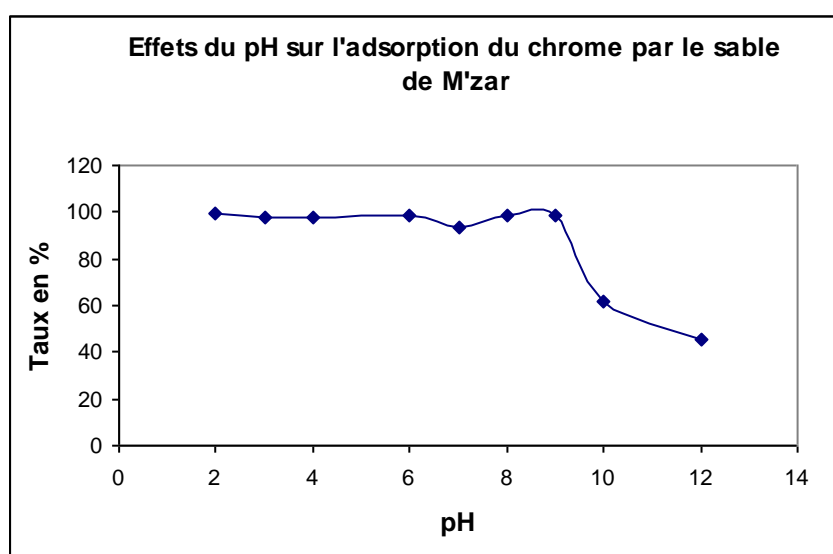


Figure IV-10 : Taux de rétention du chrome en fonction du pH pour le sable de M'zar (Ci=0,2mg/l; T= 25°C).

D'après la figure IV-10, le pH a un effet sur l'adsorption du chrome, pour des valeurs de pH de 2 à 9 le taux d'adsorption est maximal, avec un taux d'adsorption moyen de **98 %**.

Pour des valeurs de pH supérieures à 9, le taux d'adsorption du chrome diminue, cela peut être expliqué par la formation des complexes anioniques (chromates), après acidification de l'échantillon le chrome est libéré en solution et par conséquent la diminution du taux d'adsorption du chrome.

Les mêmes résultats ont été trouvés par d'autres chercheurs, **SINGH et al** (1994) ont observé que l'adsorption du chrome diminue en augmentant le pH (les quantités adsorbées sont de 9,25 mg/g à pH = 2 et 2,5 mg/g à pH = 6,8) [149].

II-2-4 Effet de la concentration initiale en chrome sur sa rétention par le sable M'zar

La concentration initiale en polluant peut aussi avoir une influence assez importante sur la capacité de la rétention des supports solides utilisés comme adsorbants (sable de M'zar), des concentrations de 0 à 4 mg/l ont été considérées, les résultats sont illustrés par la figure IV-11 :

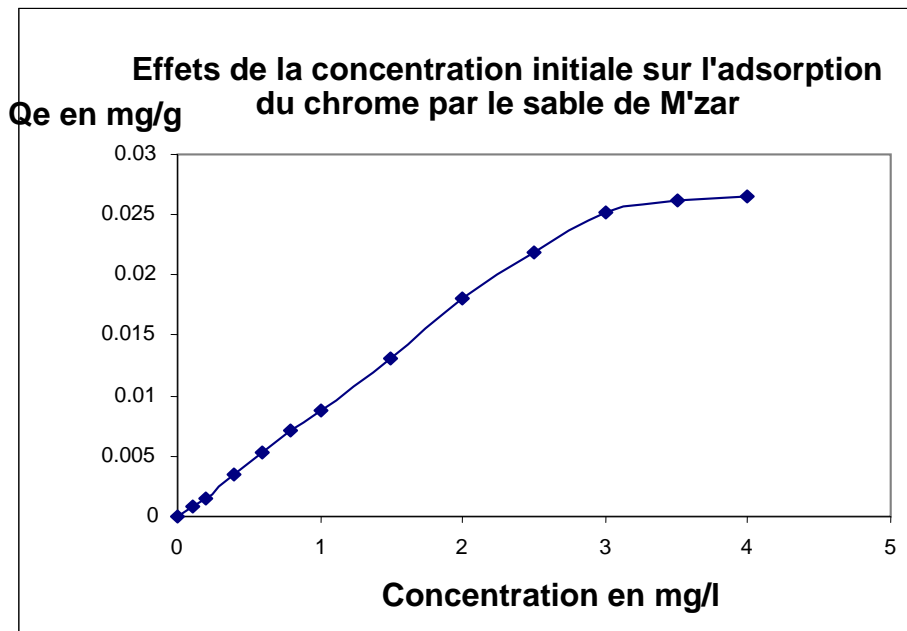


Figure IV-11 : Variation de la quantité adsorbée Q_e du chrome en fonction de sa concentration initiale par le sable de M'zar (pH = 4,50 ; T= 25°C et m = 5g).

La courbe d'adsorption obtenue montre que les quantités adsorbées augmentent avec l'élévation de la concentration en polluant, cette réaction continue à augmenter avec l'élévation de la concentration en chrome indiquant que de fortes interactions ont lieu entre la surface d'échange et le polluant étudié. Les quantités maximales adsorbées ont été déterminées graphiquement par l'isotherme d'adsorption.

II-2-5 Isotherme d'adsorption du chrome par le sable de M'zar

La variation de la quantité retenue exprimée sous forme de concentration retenue est représentée en fonction de la concentration du chrome en solution à l'équilibre. Cette variation permet de caractériser le type d'isotherme qui définit l'adsorption du métal étudié à la surface de matériau.

A partir du tableau des résultats, nous traçons les courbes des isothermes, les plus couramment utilisés le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, les figures IV-12 et IV-13 montrent la représentation graphique des deux modèles :

i) **Modèle de Langmuir**

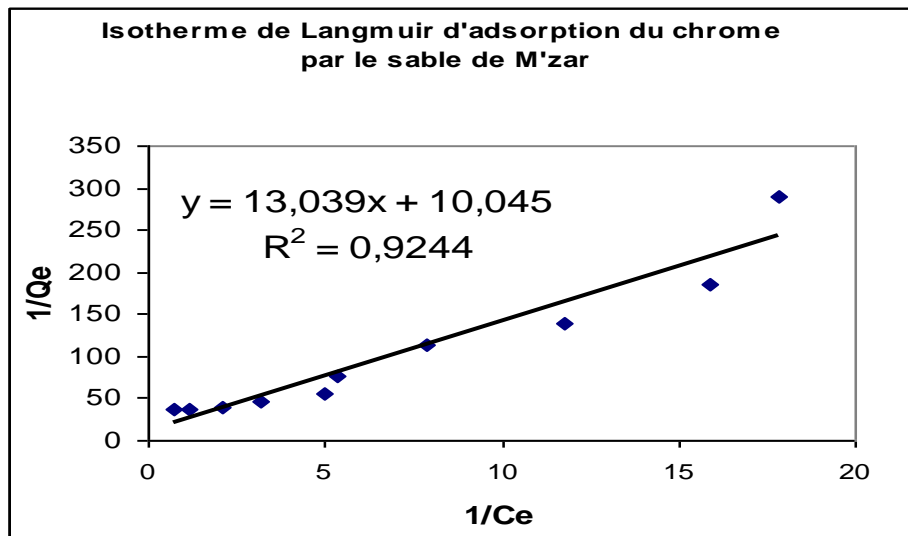


Figure IV-12 : Isotherme d'adsorption du chrome sur le sable de M'zar selon le modèle de Langmuir (m = 5g; pH = 4,50 ; T= 25°C et V= 50 ml).

ii) **Modèle de Freundlich**

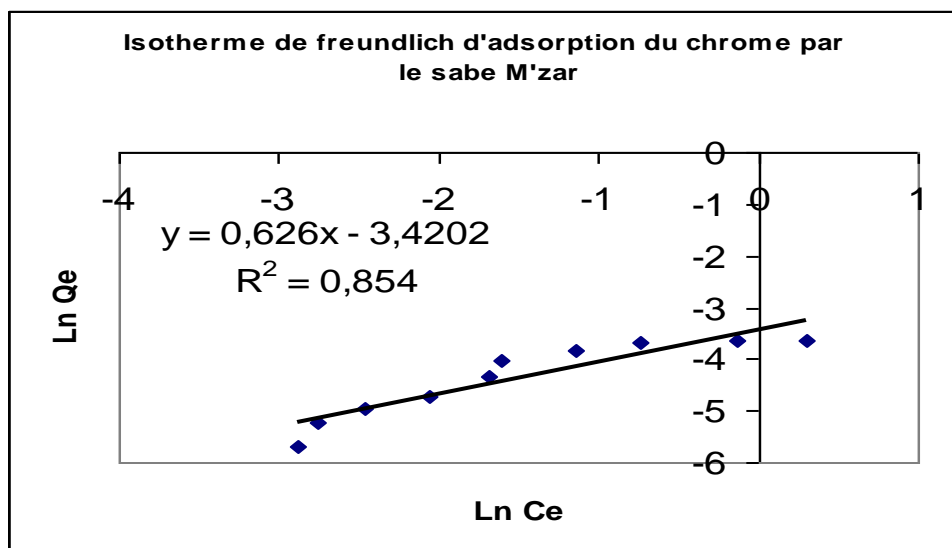


Figure IV-13 : Isotherme d'adsorption du chrome sur le sable de M'zar selon le modèle de Freundlich (m = 5g; pH = 4,50 ; T= 25°C et V= 50 ml).

D'après les deux figures, les coefficients de corrélations obtenus sont 0,9244 dans le cas de l'isotherme de Langmuir et 0,8540 dans le cas de l'isotherme de Freundlich. Les résultats de la modélisation ont révélé une corrélation des données expérimentales avec les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Les constantes d'adsorption calculées à partir de l'ajustement des données expérimentales d'adsorption par les formes linéaires de Langmuir et de Freundlich sont données dans le tableau N° IV-3 :

Tableau IV-3 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du chrome sur le sable de M'zar.

Conditions d'adsorptions				Constantes d'adsorptions					
				FREUNDLICH			LANGMUIR		
Métal	temps d'équilibre (H)	Gamme de Conc. en mg/l	Quantité de sable en g	K_f (mg/g)	n	R^2	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
Cr	1	0,4 - 4,00	5	0,033	0,626	0,8540	0,099	0,77	0,9244

II-2-6 Effets de la température sur l'adsorption du chrome par le sable M'zar

La figure IV-14 montre les capacités d'adsorption du chrome par le sable de M'zar en fonction de la température.

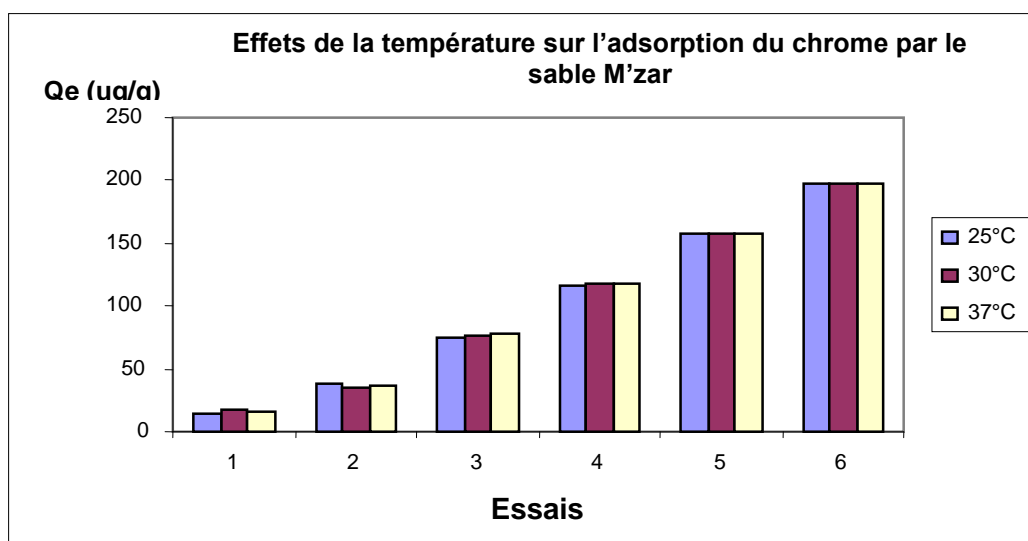


Figure IV-14 : Variation des capacités d'adsorption du chrome par le sable de M'zar en fonction de la température (m = 5g ; pH = 4,50 ; V = 50 ml)

D'après notre étude, on remarque que le taux d'adsorption du chrome n'est pas affecté avec la montée de la température, pour bien illustrer le phénomène il faut tester d'autres valeurs de température plus élevées.

II – 3 Adsorption du plomb

II-3-1 Effet de la quantité du sable sur la rétention du plomb

Afin de déterminer l'influence de la masse du support sur le taux de saturation, les quantités initiales du support ont été testées, les résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure IV-15.

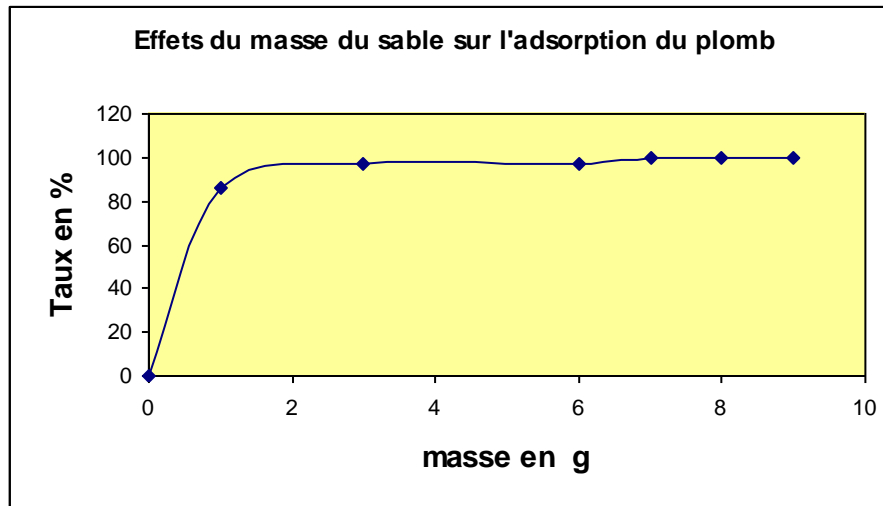


Figure IV-15 : Variation du taux de rétention du plomb en fonction de la masse du sable de M'zar ($C_i=0,2\text{mg/l}$; $\text{pH} = 4,60$ et $T= 25^\circ\text{C}$).

La figure IV-14 montre que le rapport solide/liquide influe sur la rétention du plomb, l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une amélioration dans le rendement de fixation de polluant. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface de transfert disponible aux valeurs élevées du rapport. En effet si la masse d'adsorbant augmente, les sites seront plus nombreux et par conséquent, la probabilité de rencontre d'un cation avec un site devient plus importante, ce qui influe positivement sur la capacité d'adsorption.

Une masse de 3 g de sable de M'zar permet d'avoir un taux de rétention du plomb de **97 %**. Donc la masse de 4 g de sable est suffisante pour éliminer presque **98%** du polluant d'une concentration de 0,2 ppm pendant une heure d'agitation à une température de 25°C .

II-3-2 Cinétique d'adsorption du plomb

Dans cette partie, nous avons réalisés la cinétique d'adsorption du plomb par le sable de M'zar en utilisant une concentration de 0,2 ppm du plomb en contact avec une masse de 4 g de sable. Les temps choisis allont de 5 à 75 min, la figure IV-16 montre la cinétique d'adsorption du plomb par le sable de M'zar.

D'après la figure, la cinétique d'adsorption du plomb se fait très rapidement, les 5 minutes sont suffisantes pour éliminer presque de 75 % du plomb, pour atteindre un taux de 95 % pour un temps de contact d'une heure.

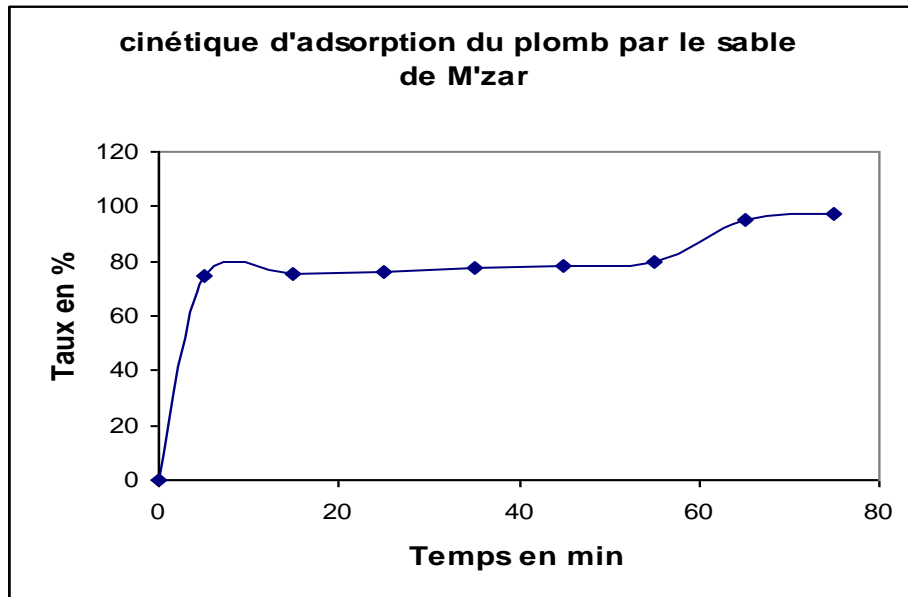


Figure IV-16 : Taux de rétention du plomb en fonction du temps pour le sable de M'zar (Ci=0,2mg/l; pH = 4,60 ; m = 4g et T= 25°C).

II-3-3 Effet du pH sur la rétention du plomb par le sable M'zar

Dans le but de vérifier la contribution du pH au changement du taux d'adsorption du plomb, ce dernier a été schématiquement représenté dans la plage envisagée des différentes valeurs de pH. Les valeurs de pH varient de 2 à 12, l'ajustement du pH se fait par l'acide nitrique (0.1M) ou la soude (0.10M). La figure IV-17 montre la variation du taux d'adsorption du plomb en fonction du pH.

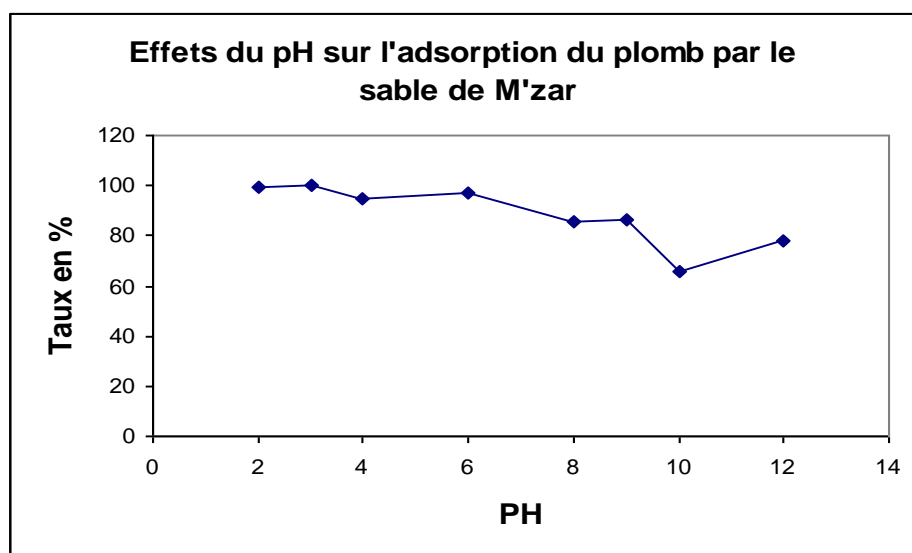


Figure IV-17 : Taux de rétention du plomb en fonction du pH par le sable de M'zar
($C_i=0,2\text{mg/l}$; $T= 25^\circ\text{C}$; $m = 4 \text{ g}$).

D'après la figure, l'adsorption de l'ion Pb^{2+} semble être fortement affectée par le pH de la solution initiale, le taux d'adsorption du plomb diminue en augmentant le pH. Ceci peut être expliqué par la formation des hydroxydes de plomb.

II-3-4 Effet de la concentration initiale en plomb sur sa rétention par le sable de M'zar

L'adsorption du plomb est conditionnée par les doses croissantes du plomb en solution. La teneur en plomb adsorbée croît linéairement avec la concentration de plomb ajoutée. La figure IV-18 montre la variation de la quantité adsorbée du plomb en fonction de sa concentration initiale par le sable M'zar

Le processus d'élimination du plomb des différentes concentrations initiales est illustré sur la figure ci-dessus. L'augmentation de la concentration initiale du plomb conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption jusqu'à une concentration de 4 mg/l , on assiste à un palier qui correspond à la saturation de l'adsorbant.

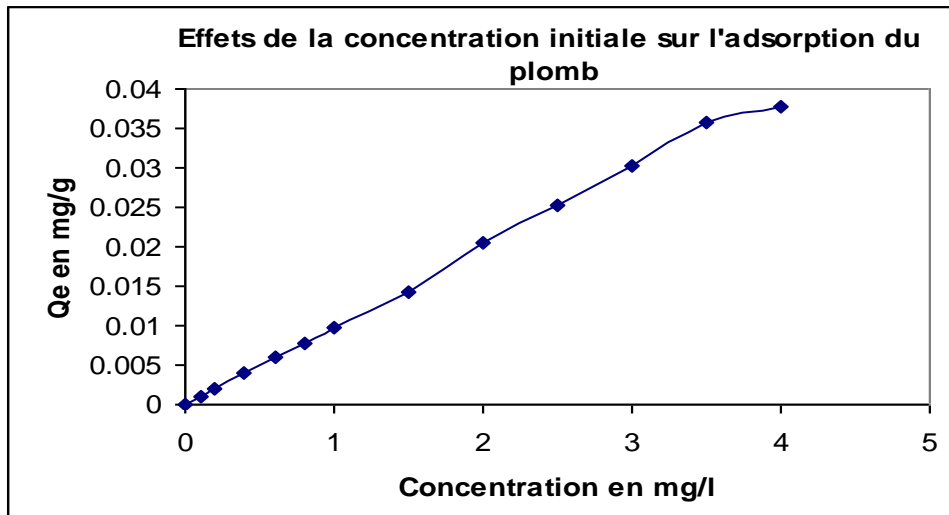


Figure IV-18 : Variation de la quantité adsorbée Q_e du plomb en fonction de sa concentration initiale par le sable de M'zar (pH = 4,60 ; T= 25°C et m = 4 g).

II-3-5 Isotherme d'adsorption du plomb par le sable de M'zar

La variation de la quantité retenue exprimée sous forme de concentration retenue est représentée en fonction de la concentration du plomb en solution à l'équilibre. Cette variation nous permet de caractériser le type d'isotherme qui définit l'adsorption du métal étudié à la surface du matériau.

i) Modèle de Langmuir

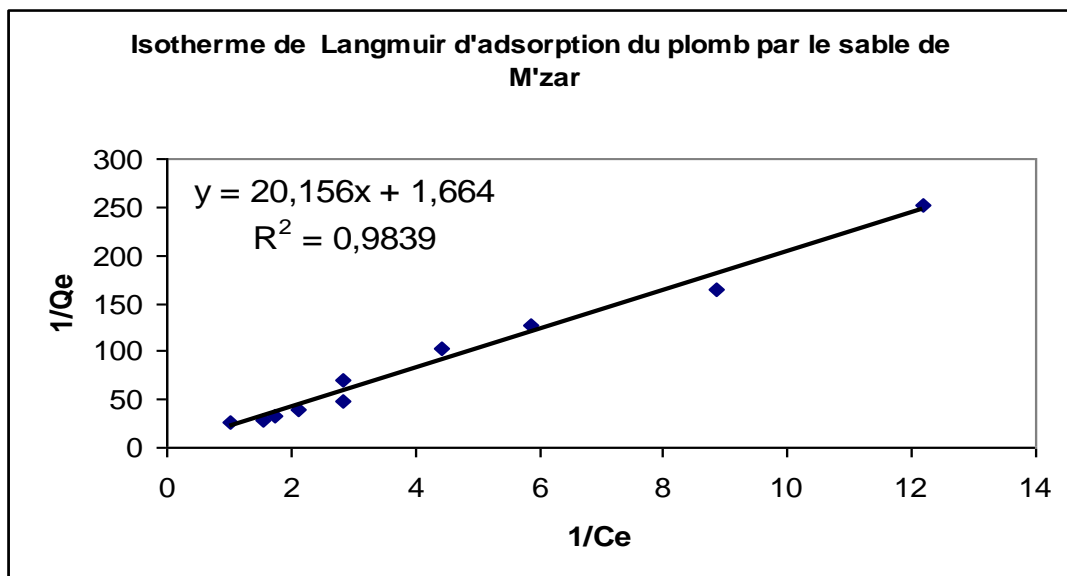


Figure IV-19 : Isotherme d'adsorption du plomb sur le sable de M'zar selon le modèle de Langmuir (m = 4g; pH = 4,60 ; T= 25°C et V= 50 ml).

ii) **Modèle de Freundlich**

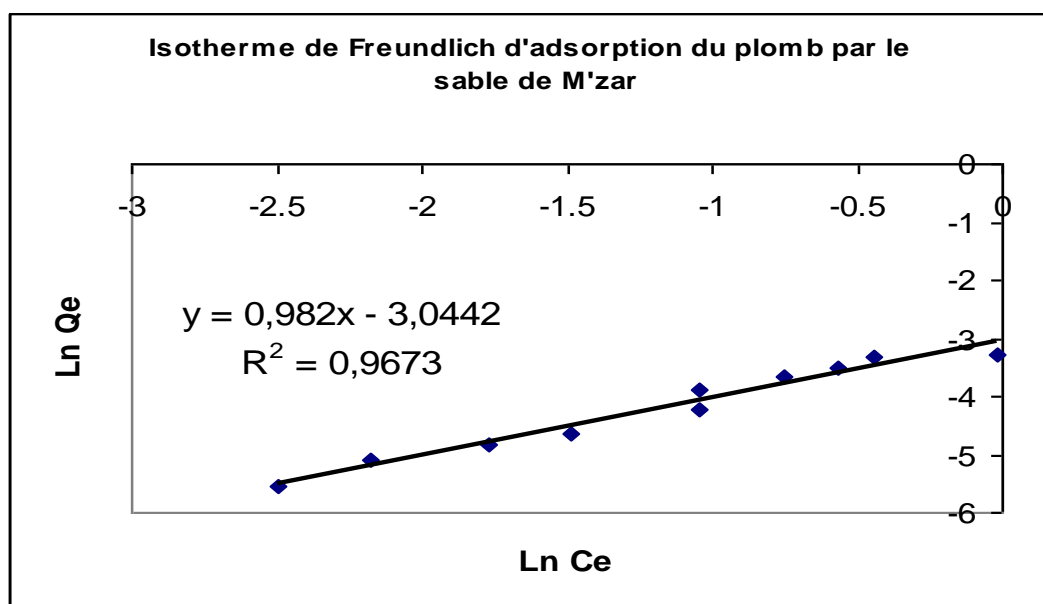


Figure IV-20 : Isotherme d'adsorption du plomb sur le sable de M'zar selon le modèle de Freundlich (m = 4g; pH = 4,60; T= 25°C et V= 50 ml).

D'après les deux figures, les coefficients de corrélations obtenus sont satisfaisants. 0,9839 dans le cas de l'isotherme de Langmuir et 0,9673 dans le cas de l'isotherme de Freundlich. Les résultats de la modélisation de l'adsorption du plomb par le sable de M'zar ont révélé une corrélation des données expérimentales avec les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-4 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du plomb sur le sable de M'zar.

Conditions d'adsorptions				Constantes d'adsorptions					
				FREUNDLICH			LANGMUIR		
Métal	temps d'équilibre (H)	Gamme de Conc. en mg/l	Quantité de sable en g	K _f (mg/g)	n	R ²	q _m (mg/g)	b (l/mg)	R ²
Pb	1	0,4 - 4,00	4	0,048	0,982	0,9673	0,60	0,082	0,9839

II-3-6 Effets de la température sur l'adsorption du plomb par le sable M'zar

Dans le but de déterminer l'effet de la température sur l'adsorption du plomb par le sable de M'zar, nous avons réalisé des essais des températures différentes.

La figure IV-21 représente les quantités du plomb adsorbées par le sable de M'zar à différentes températures de la solution.

On remarque que les quantités adsorbées du plomb augmentent légèrement avec l'élévation de la température de la solution. La valeur de la quantité adsorbée est de $9,67\mu\text{g/g}$ à 20°C s'élevant à $12,2\mu\text{g/g}$ à 37°C .

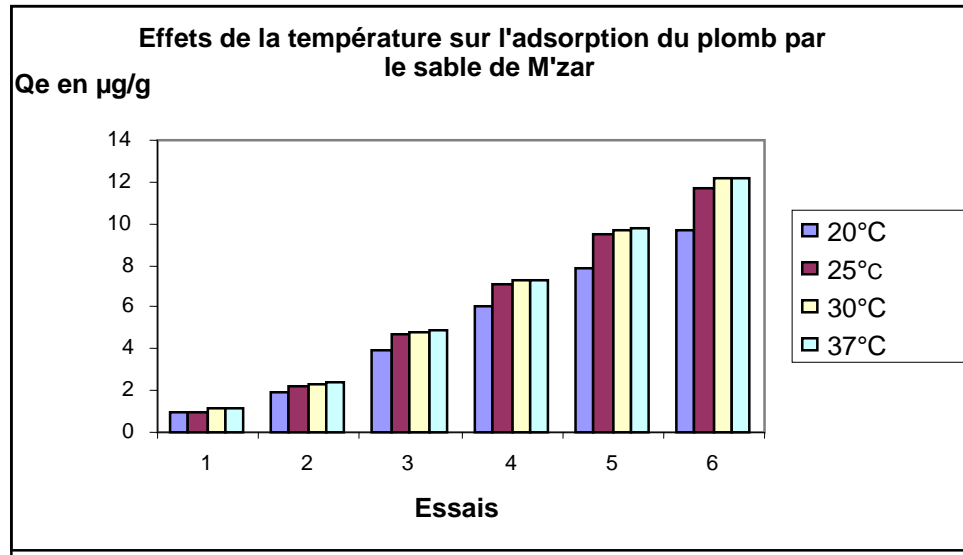


Figure IV-21 : Variation des capacités d'adsorption du plomb par le sable de M'zar en fonction de la température (m = 4g ; pH = 4,60 ; V = 50 ml)

II – 4 Adsorption du cadmium

II-4-1 Effet de la quantité du sable sur la rétention du cadmium

Afin de déterminer l'influence de la masse du support étudié sur le taux d'adsorption du cadmium, les quantités initiales de l'adsorbant ont été testées, les résultats expérimentaux sont illustrés sur la figure IV-22.

D'après cette courbe le taux d'adsorption du cadmium augmente avec l'augmentation de la masse du sable mise en suspension dans la solution pour se stabiliser à une valeur de 4g de sable, donc la masse minimale du sable qui permet l'élimination de **98 %** de ce métal est de 4 gramme.

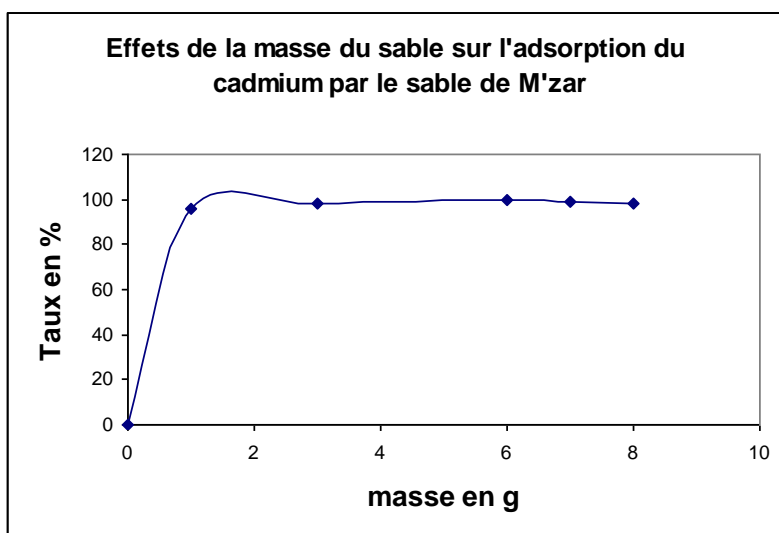


Figure IV-22 : Variation du taux de rétention du cadmium en fonction de la masse du sable de M'zar ($C_i=0,2\text{mg/l}$; $\text{pH} = 4,50$ et $T= 25^\circ\text{C}$)

II-4-2 Cinétique d'adsorption du cadmium

L'étude de l'adsorption du cadmium sur le sable de M'zar nécessite la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. Dans ce cas, une masse de 4g de sable a été mise en contact avec une solution de cadmium de 0,2 mg/l, l'analyse par absorption atomique à four permettra de déterminer les concentrations résiduelles de ce métal en solution.

La figure IV-23 montre la cinétique d'adsorption du Cd par le sable de M'zar.

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que la cinétique d'adsorption du cadmium par le sable de M'zar est très rapide avec deux phases, une phase très rapide qui dure presque 5 minutes avec une élimination de 90 % du cadmium et une phase lente qui dure presque 40 minutes avec une élimination de 98 % ce polluant.

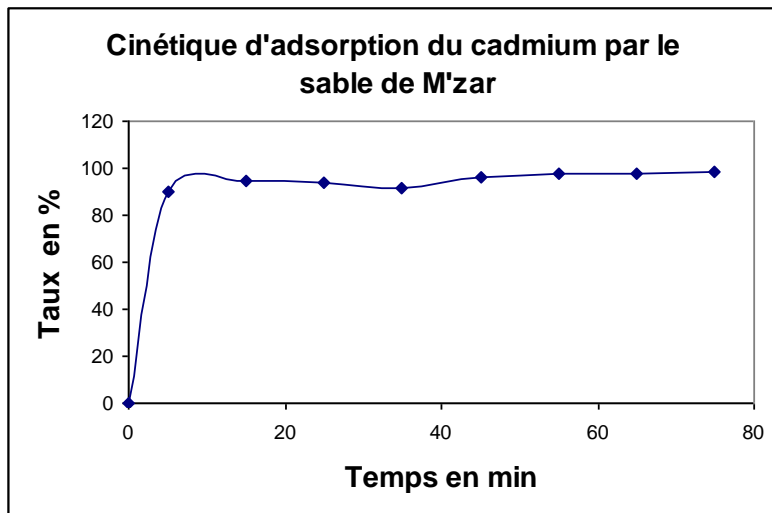


Figure IV-23 : Taux de rétention du cadmium en fonction du temps par le sable de M'zar ($C_i=0,2\text{mg/l}$; $\text{pH} = 4,5$; $m = 4\text{g}$ et $T= 25^\circ\text{C}$)

II-4-3 Effet du pH sur la rétention du cadmium par le sable M'zar

Etant donné la variété des valeurs de pH rencontrées dans les effluents industriels, l'étude de l'influence de ce paramètre sur les capacités d'adsorption est primordiale. Il est rappelé que le pH des solutions métalliques de concentration initiale égale à 0,2 ppm a été ajusté par addition de soude (0,1M) ou d'acide nitrique (0,1M), pour un temps de contact d'une heure et une masse de sable de 4g. La figure IV-24 illustre le taux d'adsorption du cadmium en fonction du pH.

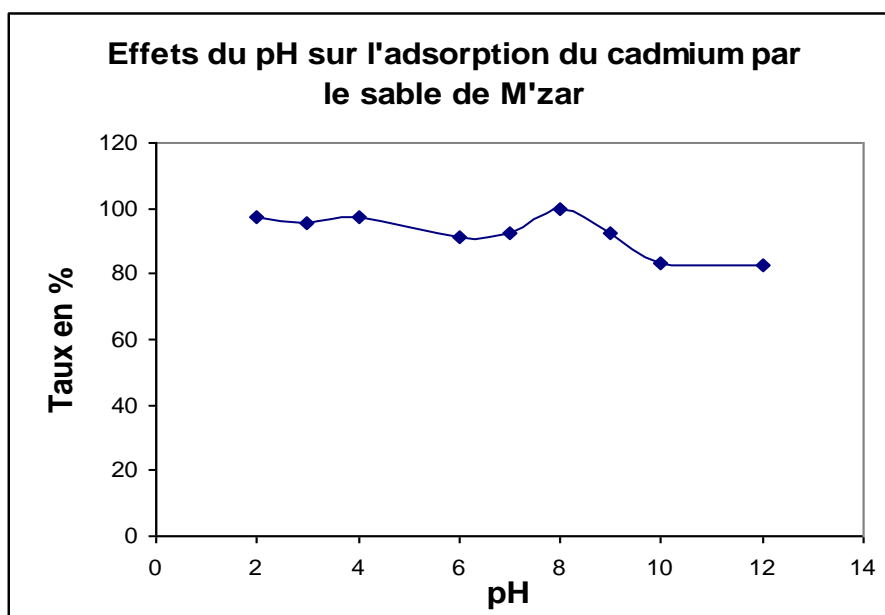


Figure IV-24 : Taux de rétention du cadmium en fonction du pH pour le sable de M'zar ($C_i=0,2\text{mg/l}$; $T= 25^\circ\text{C}$; $m = 4\text{g}$).

Pour une valeur de pH inférieur à 9, le taux d'adsorption moyen du cadmium est de **95 %**. A cet intervalle le sable de M'zar est un support efficace pour la dépollution des eaux contaminées par ce métal, par contre pour des valeurs de pH supérieures à 9, la fixation du cadmium diminue à cause de la formation des hydroxydes du cadmium difficilement décantables, l'acidification de l'échantillon pour l'analyse par absorption atomique permet la libération d'ion cadmium en solution et par conséquent la diminution du taux d'adsorption du métal.

II-4-4 Effet de la concentration initiale en cadmium sur sa rétention par le sable M'zar

L'influence de la concentration initiale a été étudiée pour ce polluant métallique. Les résultats illustrés par la figure IV-25 sont similaires à ceux obtenus précédemment pour les autres métaux étudiés.

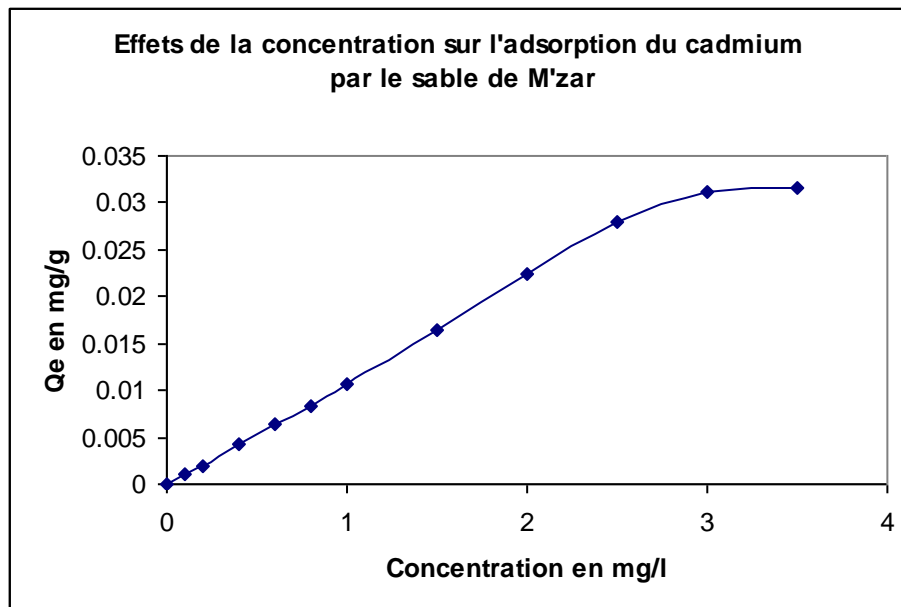


Figure IV-25 : Variation de la quantité adsorbée Q_e du cadmium en fonction de sa concentration initiale par le sable de M'zar (pH = 4,5 ; T= 25°C et m = 4 g)

D'après la courbe obtenue on remarque qu'à chaque fois que la concentration initiale en métal augmente, le rapport de nombre de moles initiales sur la surface spécifique disponible augmente et par conséquent la capacité d'adsorption augmente pour se stabiliser à une concentration de 3.5 mg/l qui correspond à la saturation de l'adsorbant.

II-4-5 Isotherme d'adsorption du cadmium par le sable M'zar

Les courbes donnant les quantités adsorbées, pour une température donnée, en fonction de la quantité d'adsorbat à l'équilibre sont appelées isothermes d'adsorption. Divers modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption, dont les plus classiques sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich (voir figure IV-26 et IV-27).

i) Modèle de Langmuir

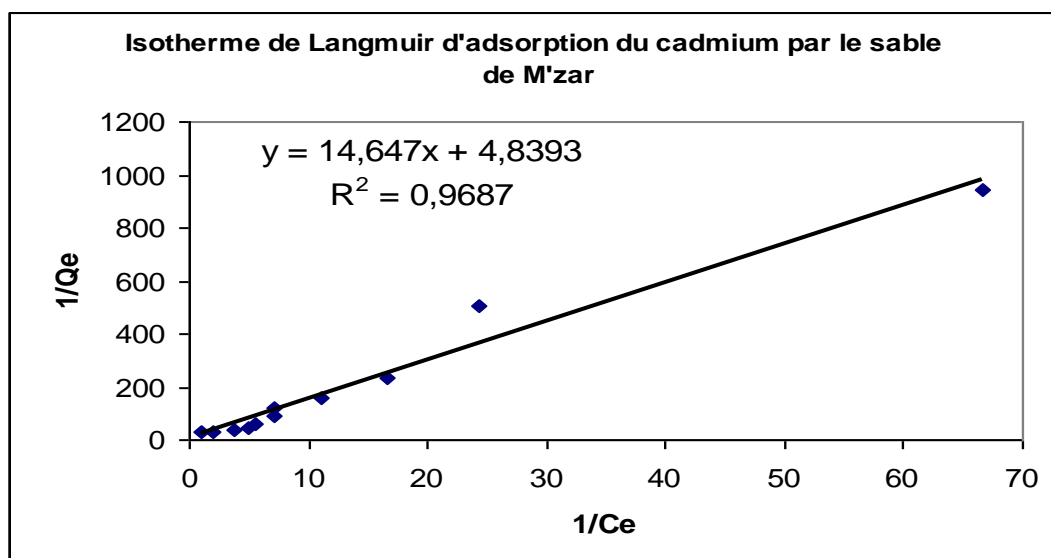


Figure IV-26 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur le sable de M'zar selon le modèle de Langmuir (m = 4g; pH = 4,5 ; T= 25°C et V= 50 ml)

ii) Modèle de Freundlich

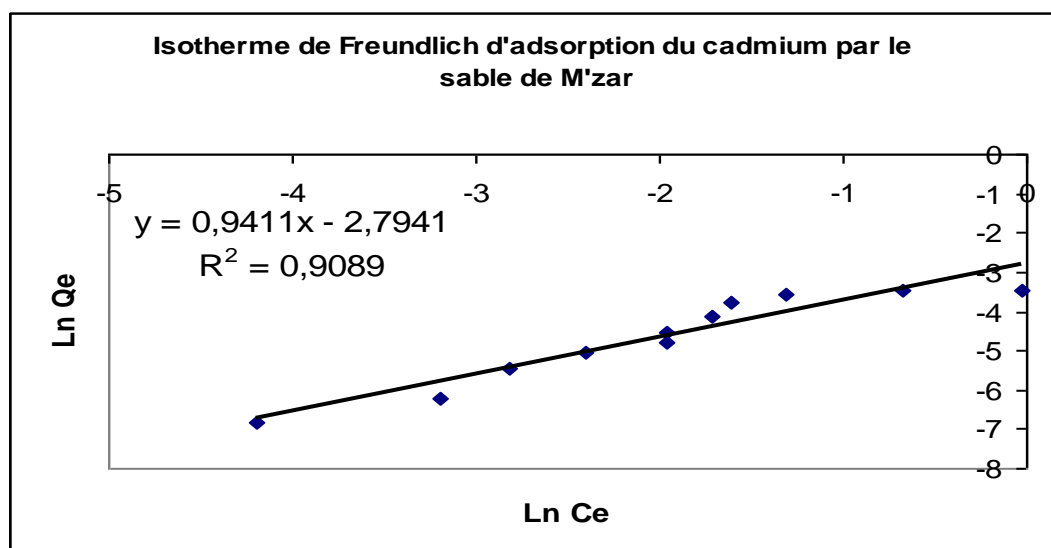


Figure IV-27 : Isotherme d'adsorption du cadmium sur le sable de M'zar selon le modèle de Freundlich (m = 4g; pH = 4,5 ; T= 25°C et V= 50 ml).

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables et que les rendements d'élimination du cadmium varient dans le même sens avec les deux modèles.

Les valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV-5 : Valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du cadmium sur le sable de M'zar.

Conditions d'adsorptions				Constantes d'adsorptions					
				FREUNDLICH			LANGMUIR		
Métal	temps d'équilibre (H)	Gamme de Conc. en mg/l	Quantité de sable en g	K_f (mg/g)	n	R^2	q_m (mg/g)	b (l/mg)	R^2
Cd	1	0,1 - 3,50	4	0,061	0,9411	0,9089	0,20	0,33	0,9687

II-4-6 Effets de la température sur l'adsorption du cadmium par le sable M'zar

Dans cette partie nous avons effectué l'effet de la température sur l'adsorption du cadmium par le sable de M'zar, les histogrammes d'adsorption du cadmium en fonction de la concentration ont été établies pour différentes températures (20, 25, 30 et 37°C), ils sont illustrés sur la figure IV-28.

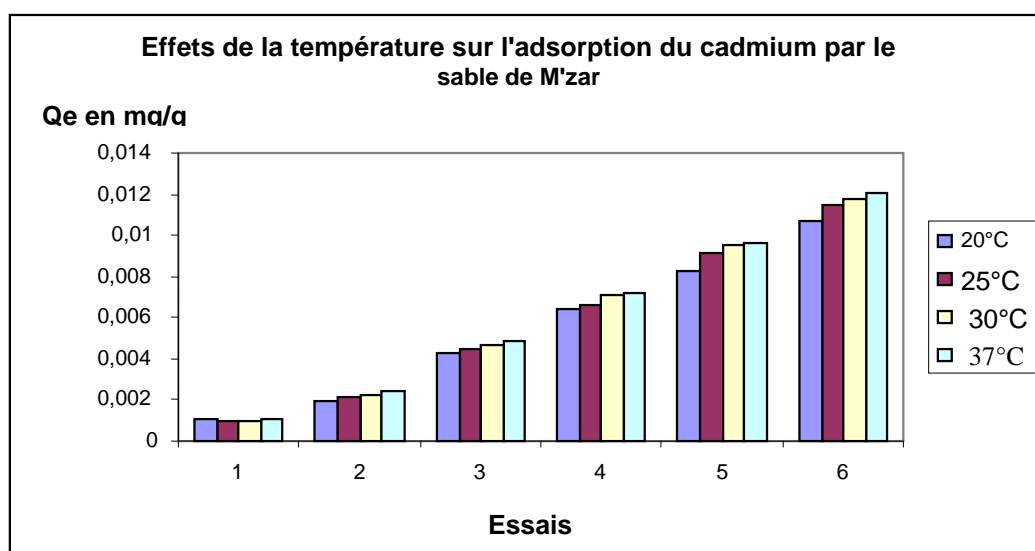


Figure IV-28 : Variation des capacités d'adsorption du cadmium par le sable de M'zar en fonction de la température (m = 4g ; pH = 4,5 ; V = 50 ml)

Ces travaux montrent que le taux d'adsorption du cadmium par le sable M'zar augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Pour une concentration de 1 mg/l en cadmium, la quantité du cadmium adsorbée passe de 10.7 µg/g pour une température de 20°C à 12.1 µg/g pour une température de 37 °C.

Le tableau IV-6 ci-dessous donne un résumé des principales caractéristiques de l'adsorption des métaux étudiés par le sable de M'zar.

Tableau IV-6 : Principales caractéristiques de l'adsorption des métaux étudiés par le sable de M'zar.

				ISOTHERMES					
				Langmuir			Freundlich		
Métal	Masse en g	Cinétique d'ads.	pH _{max}	Q _m	K _L	R ²	K _f	n	R ²
Zn	6	Rapide	3 à 9	0.10	0.90	0.9938	0.053	0.8136	0.8985
Cd	4	Rapide	2 à 9	0.20	0.34	0.9687	0.061	0.9411	0.9089
Pb	4	Rapide	Acide	0.60	0.082	0.9839	0.048	0.9820	0.9673
Cr	5	Rapide	2 à 9	0.099	0.77	0.9244	0.033	0.6260	0.8540

D'après les résultats illustrés dans le tableau ci-dessus :

- ✓ L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et de Langmuir sur l'adsorption des métaux étudiés a permis de vérifier que ces deux modèles étaient applicables, ainsi les rendements d'élimination des métaux étudiés (Cd, Pb, Cr et Zn) varient dans le même sens avec ces deux modèles.
- ✓ $0 < K_L < 1$ donc le processus d'adsorption est favorable
- ✓ $n < 1$ les conditions sont favorables à l'adsorption et le système adsorbant/adsorbant est rentable.

II-5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons fait l'étude de l'adsorption des métaux lourds (Cd, Pb, Cr et Zn) sur deux massifs filtrants le sable de Oued Souss et le sable de M'zar, une étude

comparative entre les deux matériaux a montré une bonne performance du sable de M'zar (sable fin) par rapport à celui de Oued Souss (sable gros).

L'étude de la cinétique d'adsorption des métaux étudiés par le sable de M'zar a montré que la fixation se fait d'une manière très rapide (en quelques minutes).

L'adsorption des métaux est influencée par le pH du milieu (elle est élevée en milieu acide par rapport au milieu alcalin), par la concentration initiale en métaux lourds et par la température du milieu. Le modèle thermodynamique de Langmuir n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogène et d'égale énergie sans interactions latérales entre les particules adsorbées. L'application de ces formes linéarisées des équations de Langmuir et de Freundlich dans le cas de cette étude permet de vérifier que les deux modèles sont parfaitement applicable pour l'adsorption des métaux lourds (Cd, Pb, Cr et Zn) par le sable de M'zar.

Nous procéderons dans le prochain chapitre à faire une comparaison des performances du sable quartzeux et du sable titanifère utilisés dans le procédé d'infiltration percolation des eaux usées ainsi qu'une étude de la décontamination des eaux souterraines par l'arsenic en utilisant ce même procédé afin de produire de l'eau potable de bonne qualité. Les essais ont été effectués sur l'eau d'un captage situé dans la localité d'Igherm de la province de Taroudant, l'eau de ce puits se caractérise par une eau dont la teneur en Arsenic qui dépasse la valeur maximale admissible fixée par la norme marocaine des eaux d'alimentation humaine.

CHAPITRE V

Comparaison des performances du sable quartzeux et du sable titanifère utilisés dans le procédé d'infiltration percolation des eaux usées

I – INTRODUCTION

Les massifs filtrants utilisés dans cette partie du travail sont le sable titanifère et le sable quartzeux. Pour le premier, il est constitué essentiellement de minéraux de couleur foncée tels que la magnétite Fe_3O_4 , l'ilménite $FeTiO_3$ et la rutilite TiO_2 . Pour le deuxième, il est constitué essentiellement de silice et de carbonates, c'est un sable type silico-alumineux.

Le dioxyde de titane est caractérisé par ses propriétés d'adsorption et photocatalytiques, il est le plus efficace comme semi-conducteur. Il est largement utilisé dans beaucoup de travaux de recherche de photocatalyse, parmi les travaux effectués on peut citer :

- Application of the photocatalytic chemistry of TiO_2 to disinfection and the Killing of cancer cells, separation and purification methods [150].
- Photodegradation of benzamide in TiO_2 aqueous suspensions [151].
- ...etc.

Les diverses utilisations de dioxyde de titane, nous ont encouragé à employer le sable titanifère de la région d'Agadir dans le procédé d'infiltration percolation et de comparer ces performances épuratoires à celle d'un sable quartzeux naturel.

II - MATERIELS ET METHODES

Cette étude consiste à évaluer la capacité épuratoire de différents types de sable du sud du Maroc. Les différentes analyses effectuées portent sur les caractéristiques des sables d'une part et d'autre part les performances épuratoires des différents systèmes.

L'épuration est assurée par le passage des eaux usées, après décantation, à travers les différents types de sables qui sont utilisés : le sable titanifère (M1) (95% de sable titanifère + 5% de sable quartzeux), le sable titanifère + sable quartzeux (M2) (75% de sable titanifère + 25% de sable quartzeux), le sable de Bensergao (M3) et le sable de Oued Souss (M4).

Le montage pilote installé à la faculté des sciences d'Agadir est constitué de quatre colonnes en PVC de 19 cm de diamètre interne et de 2m de hauteur remplis de différents types de sable, similaires aux conditions employées au niveau d'une station épuration des eaux usées qui fonctionne par le procédé d'infiltration percolation (figure V-1).

Rq : le sable titanifère **M₁** est obtenu par tamisage du sable **M₂**

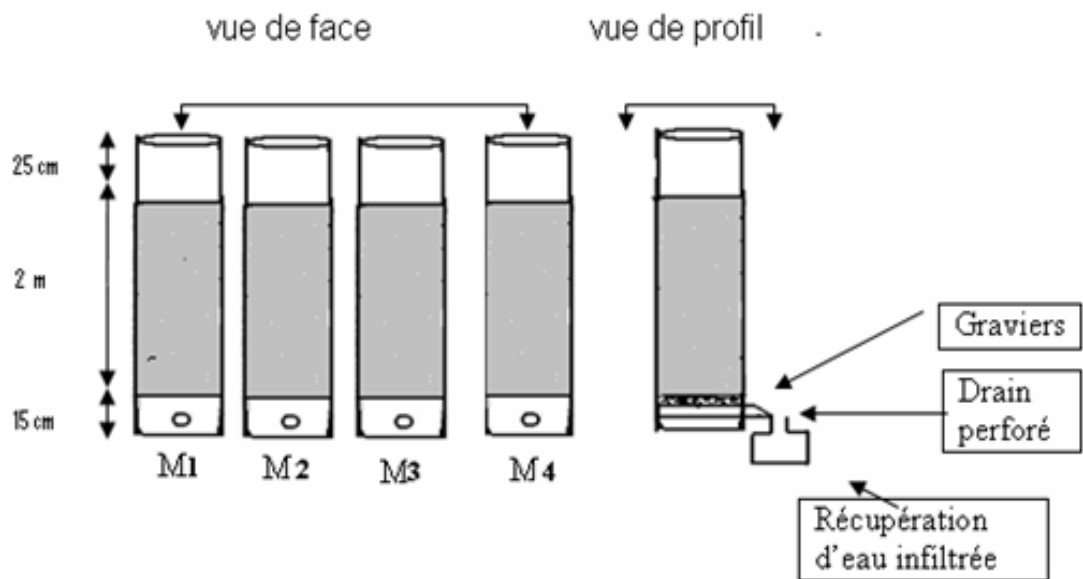


Figure V-1 : Le dispositif expérimental.

III- RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1- Analyse des sables

III-1-1 Analyse granulométrique

Les principales caractéristiques d'un matériau filtrant sont : le diamètre effectif, le coefficient d'uniformité, la densité relative, la masse unitaire sèche, la porosité,... [152].

L'analyse granulométrique est effectuée par tamisage (répartition des grains par classes de taille sur une série de tamis à mailles carrées (AFNOR)).

Les courbes granulométriques des quatre types des sables utilisés dans ce procédé sont représentées sur la figure V-2.

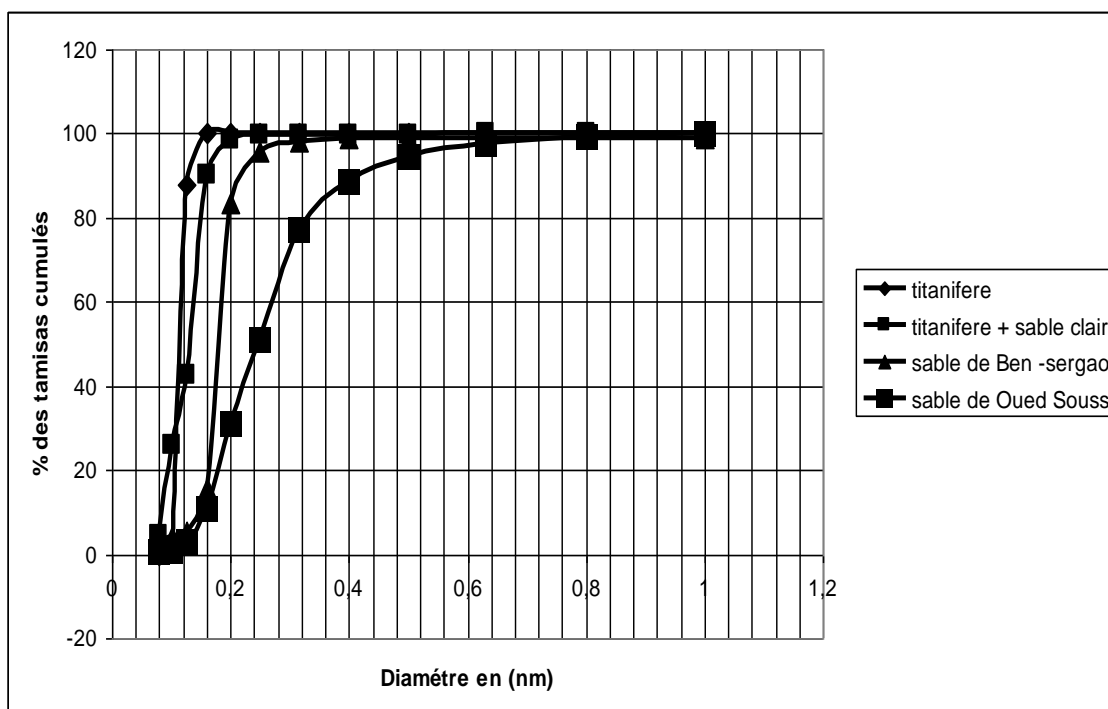


Figure V-2 : Courbe granulométrique des différents types de sables

A partir de ces courbes on peut en déduire les résultats illustrés sur le tableau V-1 ci-dessous :

Tableau V-1 : Résultats des valeurs déduites par paramètres	Sable titanifère (M1)	Sable titanifère + sable quartzueux (M2)	Sable Bensergao (M3)	Sable Oued Souss (M4)	Observation
D_{10}^*	0,104	0,085	0,145	0,157	Granulométrie serrée
D_{60}^{**}	0,124	0,133	0,189	0,287	Granulométrie serrée
$C_u = D_{60}/D_{10}^{***}$	1,192	1,564	1,30	1,83	Sable uniforme

(*) D_{10} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 10% de la masse de l'échantillon.

(**) D_{60} : correspond à la grosseur des mailles du tamis qui laissent passer 60% de la masse de l'échantillon.

(***) $C_u = D_{60}/D_{10}$: le coefficient d'uniformité

L'analyse granulométrique a montré que les quatre types de sables se différencient essentiellement par leur granulométrie et par conséquent par leur porosité. Il a montré aussi que le sable titanifère est un sable très fin suivi du sable (titanifère + sable claire), puis le sable de Bensergao et enfin le sable gros de Oued Souss (Figure V-2).

III-1-2 Diffraction aux rayons X

L'étude aux rayons X a été faite sur le sable titanifère, l'indexation de diffractogramme correspondant (figure V-3) montre que les différents constituants de ce sable sont : l'ilménite FeTiO_3 , la magnétite Fe_3O_4 , le zircon ZrSiO_4 , la rutile TiO_2 , la silice SiO_2 et le carbonate CaCO_3 . Cela est en bon accord avec les résultats trouvés par une autre étude réalisée par microsonde [153].

Pour les autres types de sables, des études aux rayons X et aux MEB ont montré que ces sables sont des sables silico-alumineux, ils sont constitués essentiellement du quartz SiO_2 , de la calcite CaCO_3 (variété rhomboédrique), de l'aragonite CaCO_3 (variété orthorhombique holoèdre) et de l'albite faible Na (AlSi_3O_8) (le pourcentage en silice SiO_2 est très important par rapport aux autres espèces) [154].

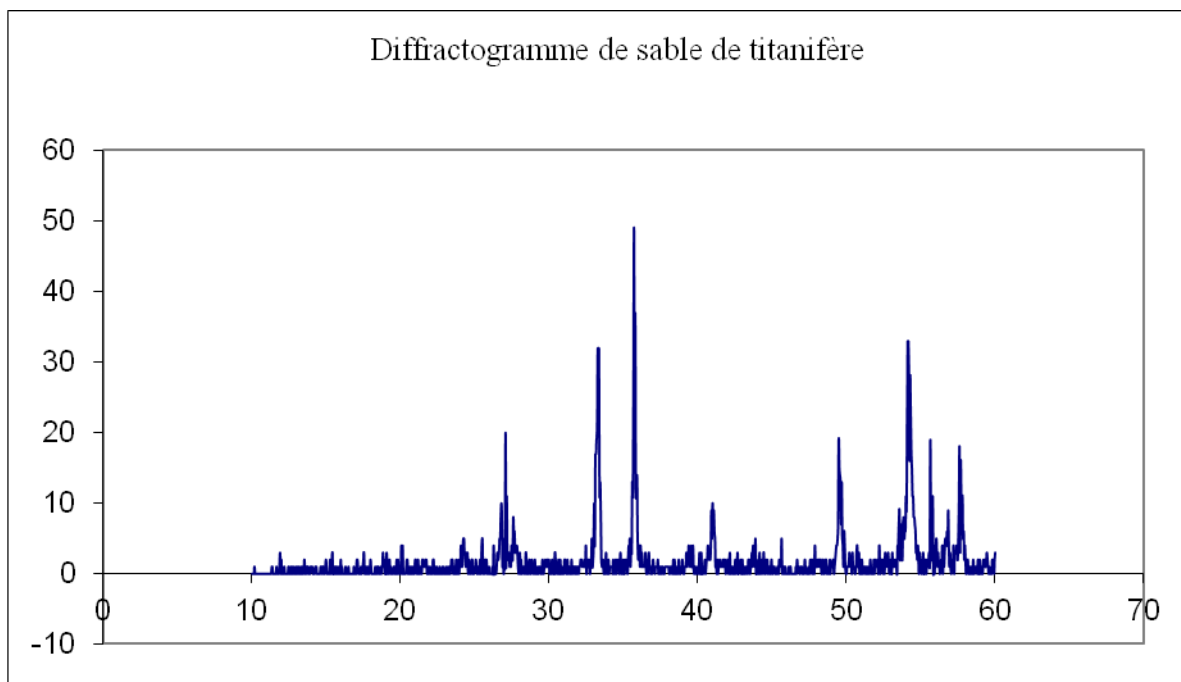


Figure V-3 : Diffractogramme du sable titanifère

III-2 Analyses des eaux usées

Nous étudions dans ce paragraphe les caractéristiques physico-chimiques des eaux usées industrielles des rejets d'Anza (région d'Agadir) [155], elles sont prélevées et décantées (ED) pendant 24 heures puis elles sont infiltrées sur les quatre massifs filtrants (M1, M2, M3 et M4).

Le tableau V-2 donne un aperçu sur les dates de prélèvement des échantillons d'eau usée au niveau du rejet d'Anza, la température de l'eau prélevée, le pH de l'eau brute (**pH E.B**), le pH de l'eau épurée par le sable titanifère (**pH M1**), le pH de l'eau épurée par le sable (titanifère + quartzeux) (**pH M2**), le pH de l'eau épurée par le sable de Bensergao (**pH M3**), le pH de l'eau épurée par le sable de Oued Souss (**pH M4**), la conductivité (à 20 °C) de l'eau brute et l'heures de prélèvement.

Tableau -2 : Quelques caractéristiques de l'eau brute et épurée mesurées sur place

Dates	T° eau	pH E.B	pH M1	pH M2	pH M3	pH M4	χ en $\mu\text{s/cm}$	Heures
19-05-09	28.8	6.72	8.16	7.98	8.32	8.04	2350	10H00
27-05-09	29.2	7.01	8.18	8.26	8.17	7.98	2240	09H35
13-06-09	29.5	6.52	7.44	8.17	8.18	7.82	2550	10H25
27-06-09	31.0	6.63	8.22	8.30	8.40	8.29	1740	11H15

D'après les résultats trouvés, la modification du pH entre l'eau brute et l'eau épurée est due à l'aération de la lame d'eau lors de son transit à travers le massif sableux.

L'évolution des abattements des paramètres analysés au laboratoire sera indiquée afin de déterminer les performances épuratoires des quatre sables (figures V-4, V-5, V-6 et V-7).

La figure V-4 montre le taux d'élimination de la pollution organique (en terme de DCO) par les différents matériaux (**M1, M2, M3 et M4**).

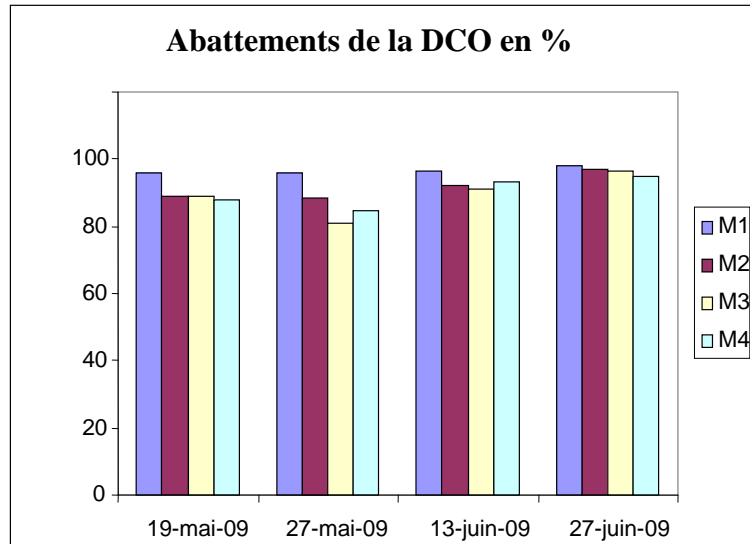


Figure V-4 : Evolution des taux d'abattements de la DCO des eaux épurées par (M1, M2, M3 et M4).

La figure V-5 montre le taux d'élimination de la pollution organique (en terme de DBO5) par les différents matériaux (M1, M2, M3 et M4).

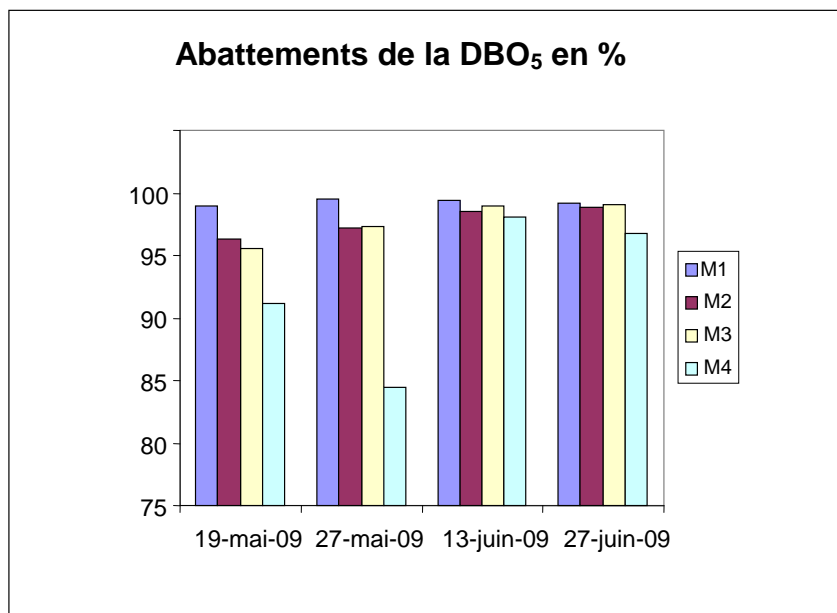


Figure V-5 : Evolution des taux d'abattements de la DBO5 des eaux épurées par (M1, M2, M3 et M4).

La figure V-6 montre le taux d'élimination de la matière en suspension par les différents matériaux (M1, M2, M3 et M4).

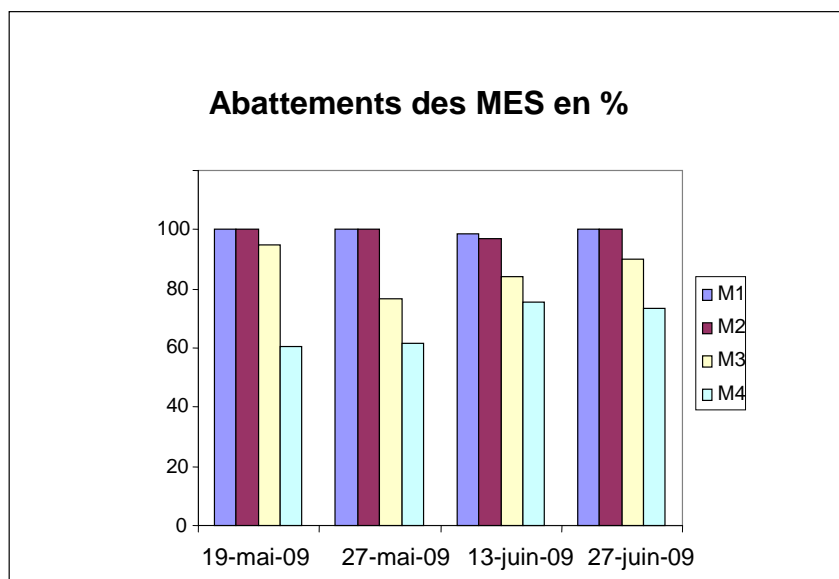


Figure V-6 : Evolution des taux d'abattements de la MES des eaux épurées par (M1, M2, M3 et M4).

La figure V-7 montre le taux d'élimination de la pollution phosphatée par les différents matériaux (M1, M2, M3 et M4).

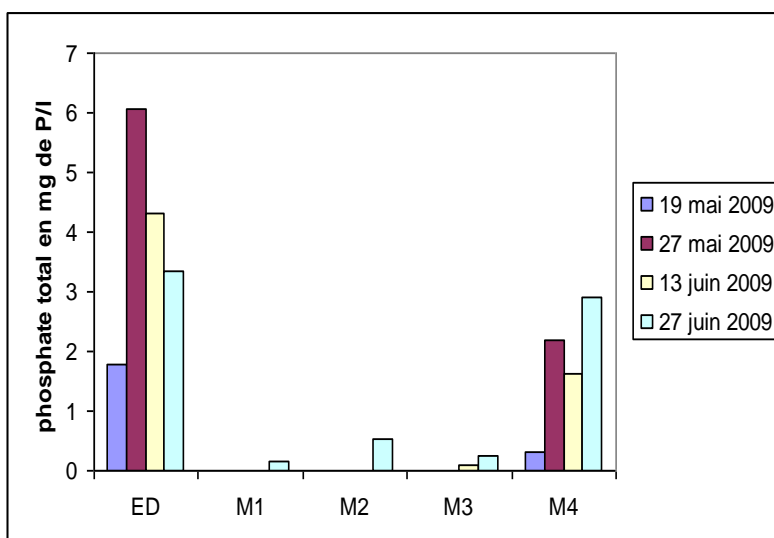


Figure V-7 : Evolution des valeurs du phosphate total en mg/l des eaux usées décantées (ED) et épurées par (M1, M2, M3 et M4).

Les résultats du suivi des performances épuratoires à l'entrée ED et à la sortie M1, M2, M3 et M4 de chaque massif montrent que le sable est un bon matériau filtrant, les abattements obtenus sont assez élevés. On note aussi que le meilleur pouvoir épuratoire correspond au sable titanifère (M1), c'est un matériau qui a donné de bon rendement sur l'élimination de la pollution organique, des matières en suspension et des phosphates.

Vu ces résultats qu'on a trouvé pour le sable titanifère qui sont très encourageants nous sommes intéressés à utiliser ce massif pour l'élimination des métaux lourds, pour cela on a choisi comme métal l'arsenic contenu dans l'eau d'un captage (eau souterraine). Les eaux de ce captage contiennent des teneurs en arsenic comprises entre 15 et 20 µg/l, alors que la norme marocaine fixe la valeur maximale admissible en cet élément dans l'eau d'alimentation humaine à 10 µg/l.

On a choisi ce métal vu sa toxicité qui est très marquée (voir chapitre 1)

III-3 Utilisation du sable titanifère dans la décontamination des eaux souterraines de l'arsenic

III-3-1 Présentation du site et du montage pilote

III-3-1-1 Présentation du site étudié

Les travaux de cette étude ont été effectués sur les eaux du puits du centre Igherm se trouvant dans la province de Taroudant.

III-3-1-2 Description du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué de trois colonnes en PVC qui est simulé aux bassins d'infiltration-percolation. Ces colonnes ont une dimension de 11 cm de diamètre intérieur, remplis des profils de 25, 50 et 100 cm de sable titanifère. Ce dispositif expérimental est situé au sein du laboratoire matériaux et environnement à la faculté des sciences d'Agadir (Voir figure V-8).

Avant l'utilisation de ces sables, on a éliminé les particules grossières qui peuvent être à l'origine de courants préférentiels à l'intérieur des colonnes. En effet, la porosité du massif influence l'épuration.

Chaque colonne est équipée d'un système de drainage perforé à la base inférieure installé au-dessus d'un film en plastique, pour assurer une étanchéité totale du système. Le diamètre de drain en PVC est de cinq centimètres et celui des pores est de quelques millimètres (~ 3mm).

Le drain est entouré par une couche de cinq centimètres de gravier de forme variable pour empêcher la perte des fractions fines du sable et d'obstruer les orifices d'évacuation de l'effluent, et un support est placé pour fixer le massif filtrant. Le montage expérimental utilisé est schématisé sur la figure V-8.

L'épuration est assurée par le passage des eaux souterraines, à travers les massifs filtrants. L'approche dynamique peut être utilisée pour déterminer la capacité de rétention d'arsenic par le sable en faisant percoler les effluents contaminés et en suivant les teneurs en arsenic dans l'eau épurée en sortie. Inversement, elle permet également d'étudier le lessivage

des polluants lorsqu'un composé chimique aux propriétés particulières (charge, acidité, force ionique,...) s'écoule dans le milieu poreux.

Pendant la durée de fonctionnement chaque colonne est soumise à une charge hydraulique d'environ 1,5 litres pour chaque bâchée. La colonne ne subit aucun traitement particulier durant les périodes de repos.

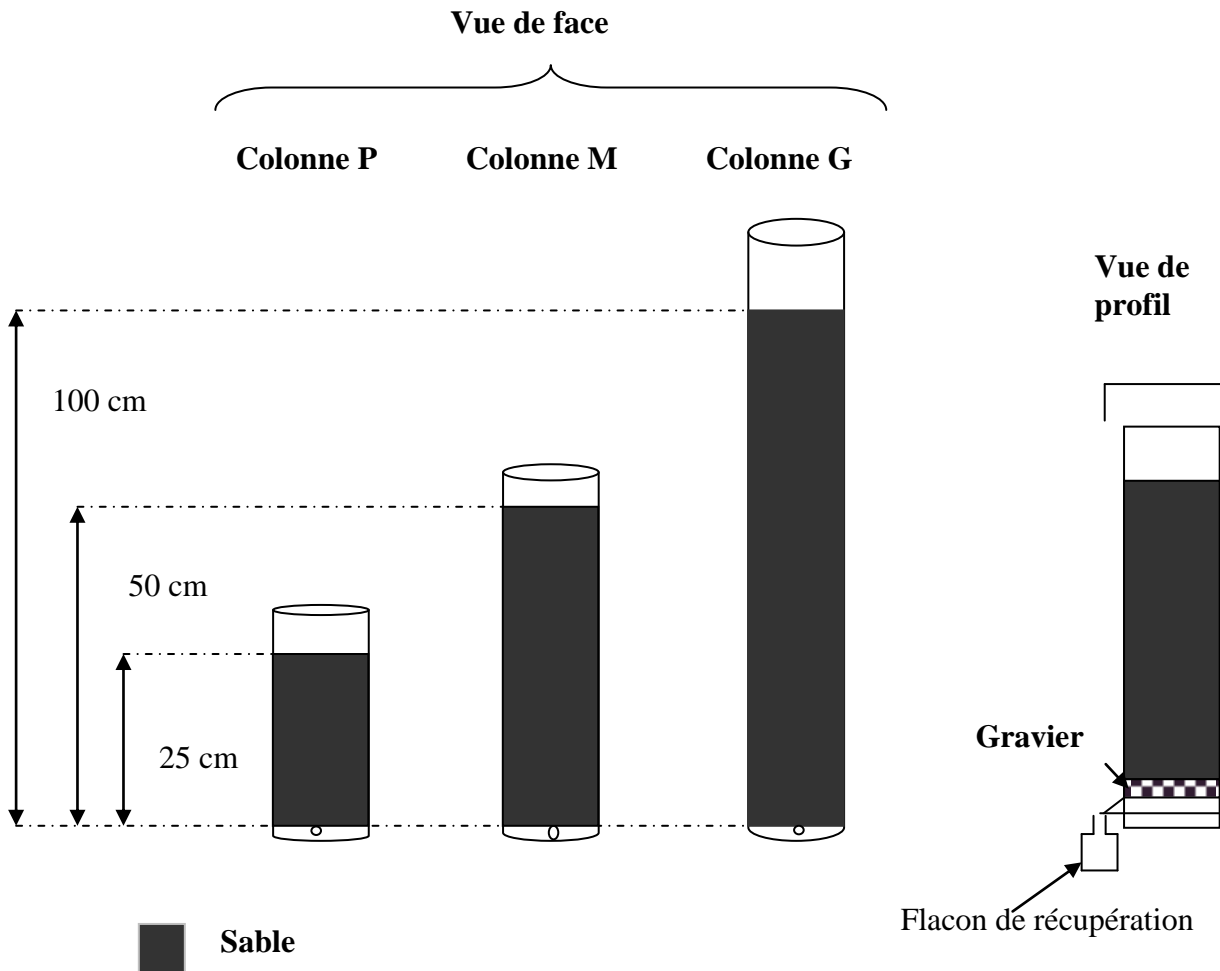


Figure V-8 : Schéma du dispositif utilisé

III-3-1-3 Méthodologie de suivi

Les échantillons d'eau utilisés dans ce présent travail sont les eaux souterraines d'Igherm. Elles sont rapportées dans des bouteilles en plastique de dix litres pour chaque prélèvement, rincées avant chaque remplissage avec les mêmes eaux souterraines. Les échantillons destinés pour l'analyse sont fixés par l'acide nitrique concentré (1 ml d'acide pour 100ml d'échantillon) après passage à travers les colonnes de sable.

III-3-2 Analyses des eaux et méthodes

Le présent travail est basé sur l'étude des performances épuratoires de ces trois hauteurs de sable titanifère vis-à-vis de l'élimination de l'arsenic des eaux souterraines. L'objectif principal est de déterminer l'efficacité d'épuration des eaux souterraines polluées par les métaux lourds, tel que le cas de la municipalité d'Igherm (Province de Taroudant) où se trouve un captage pollué par l'arsenic.

L'analyse de l'arsenic par la spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) après génération d'hydrures (HG-AAS) est peu sensible aux interférences et ne présente qu'un faible coût analytique. Cette méthode a été optimisée au laboratoire de surveillance de la qualité d'eau potable de l'ONEP (Agadir), et permet de mesurer des concentrations de l'ordre du ppb en arsenic total.

On s'intéresse dans cette partie au suivi de l'arsenic des eaux souterraines d'Igherm pendant une période de deux mois et demie avant et après traitement par le procédé d'infiltration percolation.

La concentration d'arsenic enregistrée à la sortie des différentes hauteurs, montre que toutes les épaisseurs de sables testés sont efficaces dans l'élimination de la fraction particulière d'arsenic. Toute fois, cette efficacité semble dépendre à la fois de la hauteur du sable, du temps de contact et la concentration en métal dans l'eau à épurer.

Les paramètres à analyser sont déterminés en fonction de la hauteur de massif filtrant.

III-3-2-1 Influence de la hauteur sur la rétention

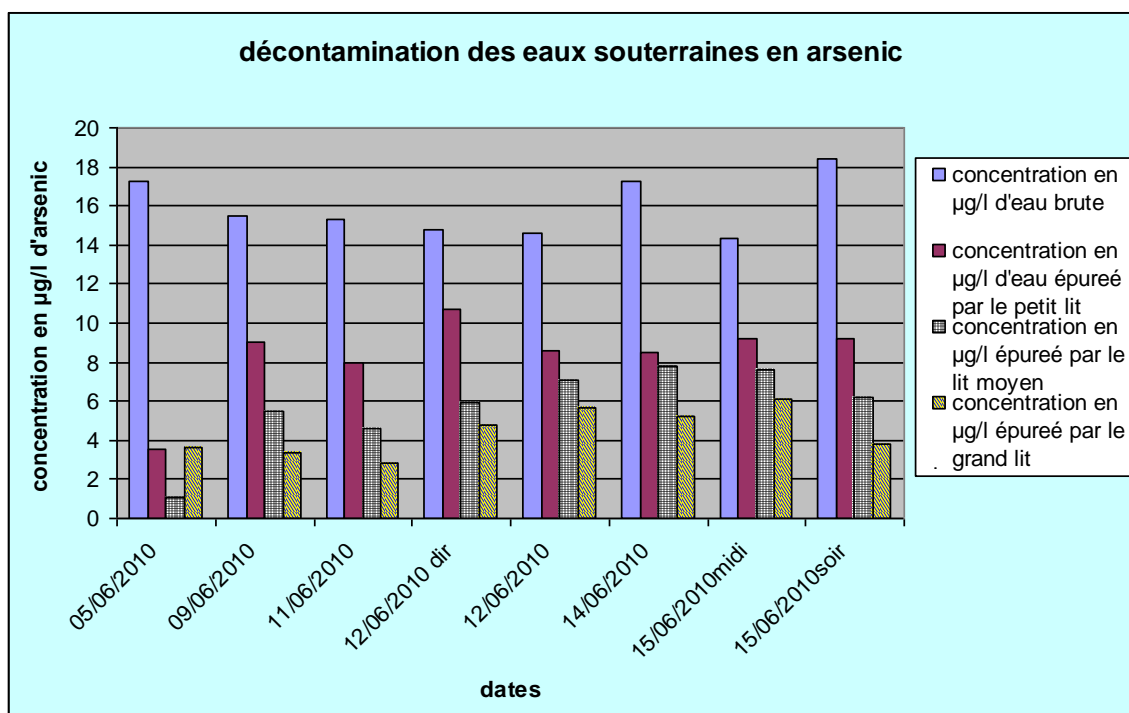


Figure V-9 : Evolution des abattements d'arsenic

La figure V-9 montre que le sable titanifère est un support efficace tel qu'il rend la concentration d'arsenic inférieur à la norme (**10 µg/l**), ainsi plus la hauteur de la colonne est grande plus la quantité d'arsenic retenue est grande donc l'eau devient moins polluée

La figure V-10 montre les rendements d'élimination d'arsenic.

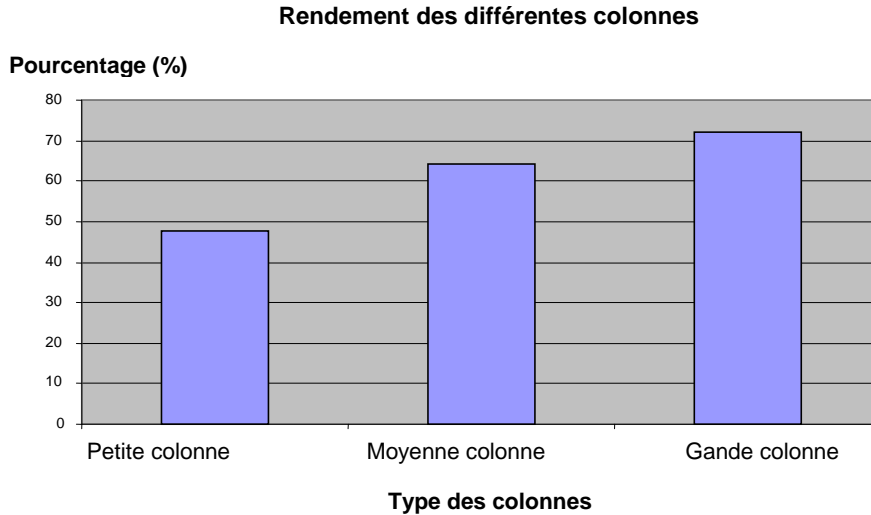


Figure V-10 : Rendement de dépollution des eaux en arsenic

On en déduit que le rendement de décontamination est lié à la hauteur de la colonne.

III-3-2-2 Influence de la durée de contact entre l'eau à analyser et le sable sur la décontamination des eaux naturelles

La figure V-11 illustre l'influence de la durée de contact sur la décontamination des eaux naturelles en arsenic.

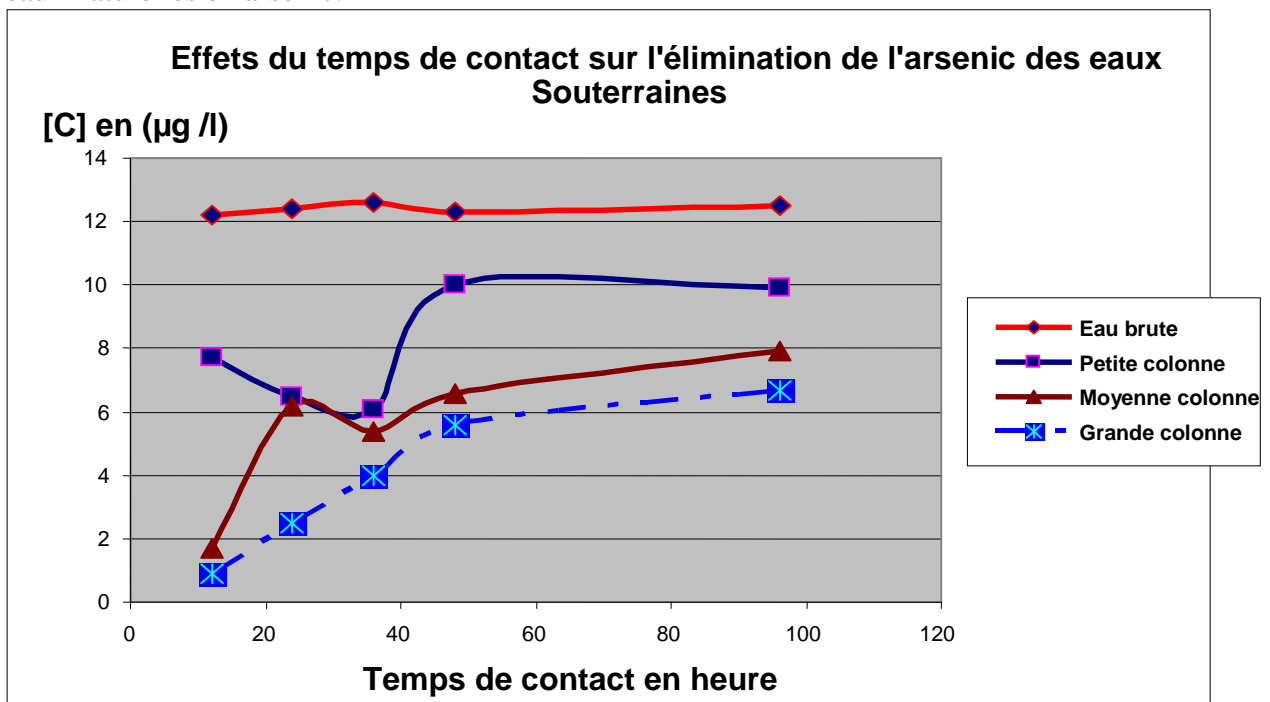


Figure V-11 : Effet du temps de contact sur la décontamination des eaux souterraines en arsenic

On voit que la quantité retenue est inversement liée à la durée de contact, alors il existe le phénomène de désorption cela peut être due au modification des conditions des milieux, surtout la modification du pH.

III-3-2-3 Influence de l'ajout dosé

Pour savoir l'applicabilité du procédé d'infiltration percolation sur des échantillons dont la concentration en arsenic est très élevée, on ajoute des concentrations connues d'arsenic dans l'eau brute.

➤ Augmentation de la concentration en arsenic de 10 µg/l

La figure V-12 montre les concentrations d'arsenic avant et après le traitement des échantillons.

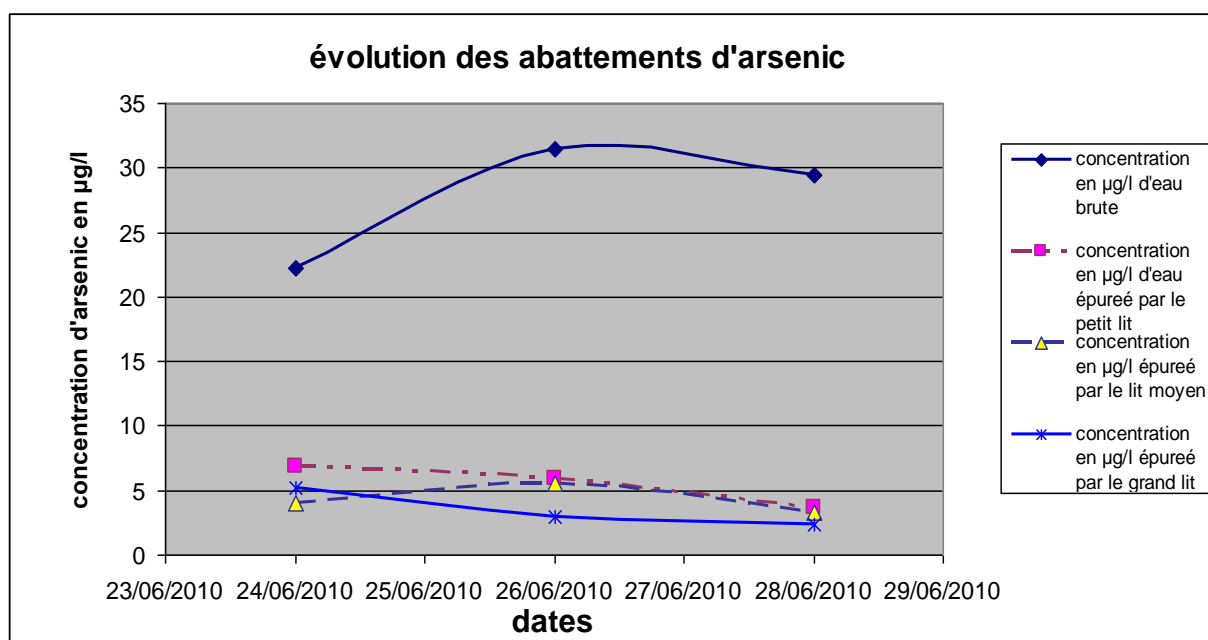


Figure V-12 : Evolution des abattements d'arsenic.

D'après la figure V-12 les concentrations de l'arsenic dans les eaux épurées sont inférieures à la concentration fixée par la norme marocaine d'alimentation humaine en eau potable qui est de **10 µg/l** malgré l'augmentation de la concentration en arsenic dans l'eau brute.

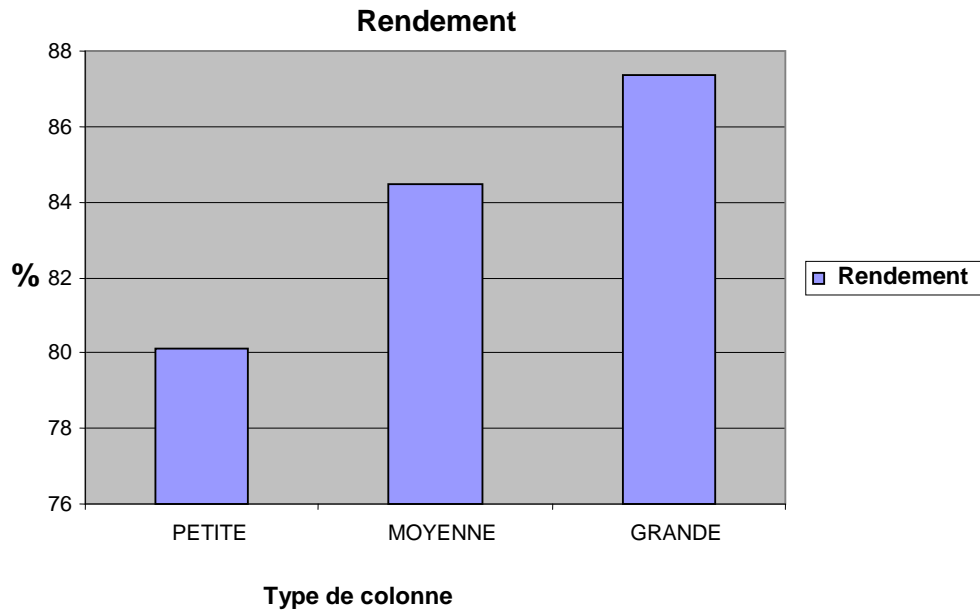


Figure V-13 : Rendements de différentes colonnes pour l'élimination de l'arsenic

➤ *Augmentation de la concentration en arsenic de 40µg/l (figure V-14)*

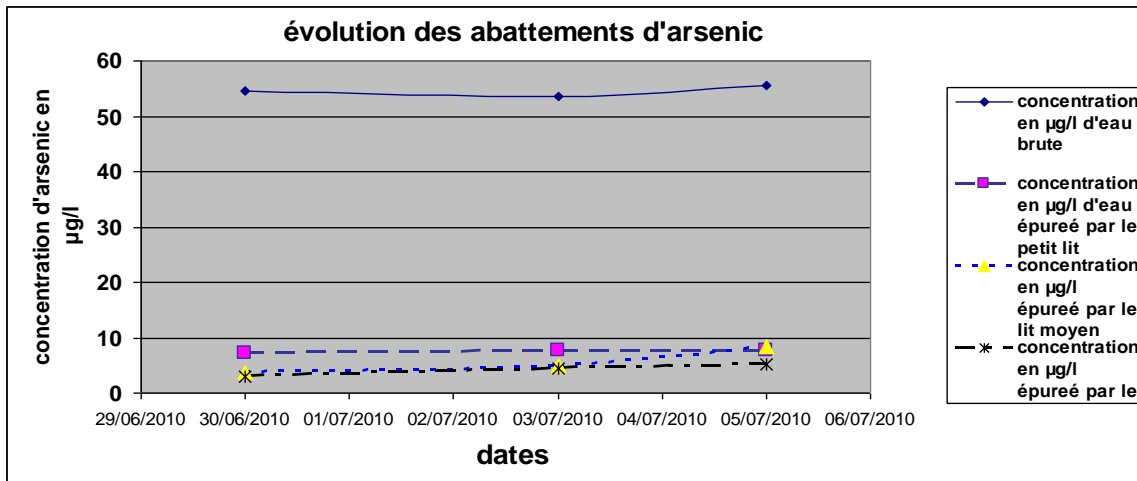


Figure V-14 : Evolution des abattements de l'arsenic

De même pour la figure V-12 les concentrations de l'arsenic dans les eaux épurées sont inférieures à la concentration fixée par la norme marocaine d'alimentation humaine en eau potable qui est de **10 µg/l** malgré l'augmentation de la concentration dans l'eau brute.

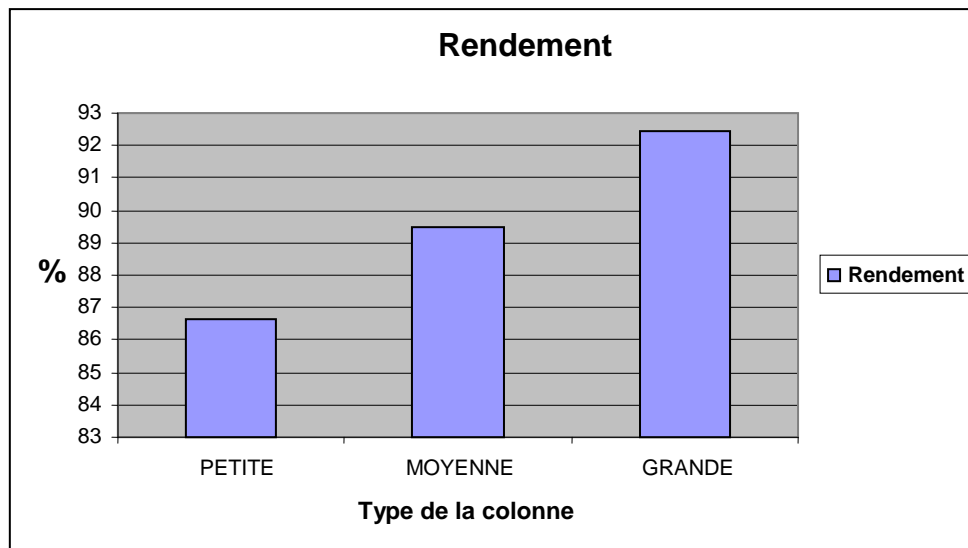


Figure V-15 : Rendements de différentes colonnes pour l'élimination de l'arsenic

A partir des figures V-12 et V-14, on en déduit que malgré l'augmentation de la concentration en arsenic dans l'eau brute, le procédé d'infiltration percolation montre une grande efficacité vis-à-vis de l'élimination de ce polluant.

La dépollution est indépendante de la concentration initiale, en plus le rendement augmente avec la concentration d'eau brute telle qu'on arrive à un taux d'élimination de 90%.

III-4 Conclusion

Les résultats enregistrés montrent une meilleure performance du sable titanifère comparés aux résultats trouvés avec le sable quartzeux, les abattements trouvés s'approchent de **98%** pour les différentes grandeurs physico-chimiques (DBO₅, DCO, MES et le phosphore) des eaux épurées.

Cette étude a montré aussi que le sable titanifère est un massif filtrant très efficace pour éliminer l'arsenic des eaux douces contaminées par ce polluant afin de produire de l'eau potable, cette élimination augmente avec l'augmentation de la hauteur du massif filtrant.

Conclusion générale

Le procédé d'infiltration percolation est une technique simple à mettre en œuvre, il donne des résultats très encourageants sur l'épuration des eaux urbaines. Durant cette étude on a démontré que cette technique est efficace pour la dépollution des eaux industrielles surtout l'élimination des micropolluants (métaux lourds).

La comparaison de deux massifs filtrants (Oued Souss et M'zar) a abouti aux résultats suivants :

- ❖ L'abattement de DBO_5 est de **96%** pour le sable de Oued Souss et de **97%** pour le sable M'zar.
- ❖ Un abattement de DCO de **93%** pour le sable de Oued Souss et de M'zar.
- ❖ L'abattement des MES de **93%** pour le sable de Oued Souss et de **94%** pour le sable M'zar.
- ❖ L'abattement de **66,7%** pour le sable de Oued Souss et de **59,2%** pour le sable de M'zar en ce qui concerne l'élimination des orthophosphates.
- ❖ L'abattement l'ammonium de **99,34%** pour le sable de Oued Souss et de **99,10%** pour le sable de M'zar.
- ❖ La rétention des métaux lourds est quasi-totale on note :
 - Pour le plomb l'abattement est de **97,04%** pour le sable de Oued Souss et **97,17%** pour le sable de M'zar.
 - Pour le cadmium l'abattement est de **99,54%** pour le sable de Oued Souss et **99,77%** pour le sable de M'zar.
 - Pour le chrome le rendement d'élimination est de **98,94%** pour le sable de Oued Souss et **99,46%** pour le sable de M'zar
 - Pour le zinc le rendement d'élimination est de **76,86%** pour le sable de Oued Souss et **83,73%** pour le sable de M'zar.

L'étude de l'adsorption des métaux lourds sur les deux massifs filtrants a montré une bonne performance du sable de M'zar (sable fin) par rapport à celui de Oued Souss (sable gros) et la cinétique d'adsorption montre que la fixation se fait d'une manière très rapide (en quelques minutes).

L'adsorption des métaux est influencée par le pH du milieu (elle est élevée en milieu acide par rapport au milieu alcalin), par la concentration initiale en métaux lourds et par la

température du milieu. Le modèle thermodynamique de Langmuir n'est théoriquement applicable que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogène et d'égale énergie sans interactions latérales entre les particules adsorbées. L'application de ces formes linéarisées des équations de Langmuir et de Freundlich dans le cas de cette étude permet de vérifier que les deux modèles sont parfaitement applicable pour l'adsorption des métaux étudiés par le sable de M'zar.

Le procédé de traitement des eaux usées par infiltration percolation sur un massif sableux est une méthode simple et moins coûteuse, raison pour laquelle nous avons pensé à améliorer ce procédé en utilisant d'autres massifs filtrants. D'après les résultats trouvés on constate que l'utilisation du sable titanifère a donné des bons rendements par rapport au sable quartzeux. Il permet une élimination quasi-totale des MES, du phosphate et de la pollution organique (en terme de DBO_5 et de DCO), cette performance est due à ces caractéristiques minéralogiques.

L'étude a montré aussi que le sable titanifère est un support efficace pour l'élimination de l'arsenic des eaux douces contaminées par ce métal, sans oublier que la hauteur de la colonne du sable a une influence sur le taux d'élimination.

PERSPECTIVES

- Analyse du sable étudié par les rayons X et par microscopie électronique à balayage avant et après utilisation.
- Etude plus poussée pour avoir une idée sur les mécanismes de rétention des métaux lourds
- Etude de l'adsorption des métaux lourds sur sable en utilisant des doses plus importantes en métal.
- Etude de l'adsorption des métaux étudiés par le sable titanifère

Références bibliographiques

- [1] **A.ARJI** .D.E.S en aménagement et l'urbanisme. La problématique de l'urbanisation et de l'assainissement ; étude du cas d'une ville moyenne « Ouarzazate ».Institut national d'aménagement et d'urbanisme, Rabat (1998).
- [2] **D.D Mara** ; Sewage treatment in hot climates. Ed.John Willey and sons.1980.
- [3] **Directive Européenne** du 21 mai 1991(91/271/CEE) relative au traitement des eaux urbaines résiduaires.
- [4] **Guide d'assainissement** : Direction Assainissement et Environnement de l'ONEP.
- [5] **Institut fresenius GmbH Taunusstein-Neuhof W.Fresenius et W.Schneider**
Forschungsinstitut für Wassertechnologie an der RWTH Aachen (FiW) B.Bohnke et K.Poppinghaus : Technologie des eaux résiduaires (production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires), *Book*
- [6] **Henri Aussel, Graziella Dornier** : le traitement des eaux usées (Institut national de recherche et de sécurité) novembre 2004.Paris.
- [7] **Fondation de l'eau potable sure (FEPS)** : Traitement des eaux usées, Canada.
- [8] **Guide pour l'étude des technologies conventionnelles de traitement des eaux usées d'origine domestique** .Gouvernement du Québec, 2002.
- [9] **CHAISEMARTIN DAVID**, ingénieur d'études de la spécialités Eau et environnement de l'ENSIL.La dénitrification (octobre 2005).
- [10] **JOEL MICHELIN** : la qualité de l'eau et assainissement en France, la dénitrification naturelle (Institut agronomique de Paris –Grignon).
- [11] **Arodi BERNAL-MARTINEZ** : Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation-digestion anaérobie. Thèse en génie des procédés, MONTPELLIER II (2005) France.
- [12] **Duvand, E.Mugnier, E.Gazzo, A.Aubain, P.et Wiart (1999)** : Situation du recyclage agricole des boues d'épuration urbaines en Europe et dans divers autres pays du monde. Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.ADEME.Centre Angers.
- [13] **Mathevon, V. (1999)** : Les techniques existantes d'élimination et de traitement des boues. Station d'épuration, comment maîtriser à la source la qualité et la quantité des boues ? Journée technique nationale du 29 avril 1999. INSA, Toulouse.
- [14] **Satin M; Belmi S** : Agence de l'eau seine-normandie, Guides des procédés épuratoires intensifs proposés aux petites collectivités, Nanterre.

- [15] **M Ferchichi, A GHrabi and A Grasmick** : Epuration d'eau usée urbaine par biodisques et lit bactérien . *Water research, volume 28, February 1994, pages 437-443.*
- [16] **CHAISEMARTIN David**, Ingénieur d'études de la spécialité Eau et Environnement de L'ENSIL. Role des bassins à boues activées classiques, Décembre 2005.
- [17] **Dégrément, Mémento Technique de l'Eau**, Neuvième Edition, 1989.
- [18] **Joseph S. Devinny, Marc A. Deshusses, Todds.Webster**: Biofiltration for air pollution control, University of california.USA, August 31, by CRC press 1999 – p299.
- [19] **MEEDDM** : Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable de la Mer, 2007 (France)
- [20] **Yves charbonnel**, manuel de lagunage à macrocytes en régime tropical, agence de coopération culturelle et technique, 1989, 37p.
- [21] **L.MANDI. ; J.DARLEY ; J.BARBE ; B.BALEUX** : Essais d'épuration des eaux usées de Marrakech par la jacinthe d'eau (charge organique, bactérienne et parasitologique). *Revue des Science de l'Eau*, (1992) P. 313-333.
- [22] **AERM** (Agence de l'Eau Rhin-Meuse) : Procédés d'épuration des petites collectivités du bassin rhin-meuse, juillet 2007 (France).
- [23] **Tilley, E. et al.** (2008). Compendium des systems et technologies d'assainissement, edition sandec (The Department of Water and Sanitation in Developing Countries of Ewag, the swiss federal institute of aquatic science and technology).
- [24] **Bernard BAUDOT, Prudencio PERERA**, procédés extensifs d'épuration des eaux usées, Adaptés aux petites et moyennes collectivités (500 à 5000 eq-hab) mise en œuvre de la directive du conseil n°91/271 du 21 mai 1991.
- [25] **Conseil Général de Seine et Marne** : technique sur l'assainissement collectif ; la filière filtres plantés de roseaux.
- [26] **AGENCE DE L'EAU ET MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT** : Epuration des eaux usées urbaines par infiltration percolation, état de l'art et étude de cas. Etude inter agences n°9. France (1993).
- [27] **J.P.BECHAC, P.BOUTIN, B.MERCIER et P.NUER**: Traitement des eaux usées. Edition EYROLLES. Paris (1987).
- [28] **DEGREMONT**, Mémento technique de l'eau, 5^{ème} édition. (1989).
- [29] **Epuration des eaux usées par infiltration percolation** : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Agence de l'eau (France).
- [30] **R.DISJARDINS** : Le traitement des eaux, Edition de l'école polytechnique de Montréal. Canada (1990).

- [31] **RACHIDA MIMOUNI** : Etude microbiologique des eaux usées dans le Grand Agadir : épuration par infiltration-percolation, impact sur l'environnement marin et réutilisation en agriculture. Thèse de microbiologie (2004).
- [32] **Mohamed EZ-ZAHERY** : Etude, Caractérisation et influence de la hauteur du sable utilisé dans le procédé d'infiltration percolation. DESA, 03 Décembre 2004, Université Ibn Zohr AGADIR.
- [33] **Mariana Yossifova, Sevdalina Valceva, and Evelina Djourova**: Mineralogy and Environmental Geochemistry of Lagooned Ashes Resulted Combustion of Maritza East Lignite, Bulgaria; International Journal of Coal Geology. Volume 71, Issues 2-3, pages 287-302.
- [34] **Sénat Français** : rapport d'information « les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé» N°261, avril 2001.
- [35] **MARC VERLOO** : les métaux lourds dans les denrées alimentaires, origines et évolution des teneurs, Bioresource technology (2003).
- [36] **Daniel R.THEVENOT, Michel MEYBECK et Laurence LESTEL** : Bilans métaux lourds, CNRS, février 2002, Paris
- [37] **André PICOT** : Intoxication de l'organisme par les métaux lourds et autre toxiques, thèse novembre 2003, Paris
- [38] **European Food Aafety Authority (efsa)** : le cadmium dans l'alimentation. Janvier 2009
- [39] **Johnson, M.D., N.Kenney, A.Stoica, L.Hilakivi-clarke** : cadmium mimics the in vivo effect of estrogen in the uterus and mammary gland, Nat.Med 9 (8), 1081-1084 Juillet 2003.
- [40] **B.MEDINA et Y.MICHEL** : pollution de l'eau par les métaux lourds, Thèse 2005. France
- [41] **Gérard MIQEL** : les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Book de 2001, France.
- [42] **Robert R. Lauwerys, Vincent Haufroid, Perrine Hoet, Dominique Lison** : Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles.Livre de 2007, 5^{ème} édition Pages 203-207. Belgique.
- [43] **Dmytro Grygoryev, Oleksandr Moskalenko, John D.Zimbrick**: Effets non linéaires dans la formation des lésions à L'ADN dans les fibroblastes du poisson Medaka provoqués par l'action combinée du cadmium et des rayonnements ionisants. Department of Environmental and Radiological Health Sciences, Colorado State University, 2008.
- [44] **Guy Leyral, Elisabeth Vierling** : Microbiologie et toxicologie des aliments, hygiène et sécurité alimentaire. *Book*, p267-268.

- [45] **DEGREMONT** : Mémento technique de l'eau, 9^{ème} édition. Ed.Lavoisier, paris (1989).
- [46] **S.ACHOUR, L.YOUCEF** : Elimination du cadmium par adsorption sur Bentonites sodique et calcique. Université de Biskra, Algérie (2003).
- [47] **Larbi EL HAMMARI** : Synthèse et études physico-chimiques des phosphates de calcium poreux greffés par des molécules organiques : Structure et processus d'adsorption. *Thèse juillet 2007. Faculté des sciences, UNIVERSITE MOHAMMED V AGDAL, Rabat, Maroc*
- [48] **Ratiba BOUSSEN** : Valorisation de l'acide phosphorique par précipitation du cadmium et pertraction de l'uranium, Thèse, Rabat (Juillet 2007).
- [49] **C.GAGNON, G.VAILLANCOURT et L.PAZDERNIK** : L'accumulation et l'élimination de cadmium par deux mousses, *Fontinalis dalecarlica* et *platyhypnidium riparioides* (Influence de la concentration de cadmium, du temps d'exposition, de la dureté de l'eau et de l'espèce de mousses (septembre 1998).
- [50] **J.P.ROLLEY et M.Wienin** : la petite histoire du plomb et du zinc en Cévennes, Géologie de Cévennes.1993, France
- [51] **CDC childhood lead poisoning prevention program** : Directives de l'OMS pour la qualité de l'eau de boisson, maladies liées à l'eau, Genève, 1993.
- [52] **Daniel J., CZICZO, et al** : Inadvertent climate modification due to anthropogenic lead, *Nature Géoscience* 2, 333-336 (2009), *Atmospheric science. USA.*
- [53] **Gérar Miquel** : Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de Sénat, Avril 2001.France.
- [54] **M.R.Moore, B.C.Campbell, A. Goldberg**: The chemical environment Academic press, New York, 1977, vol.6 p.64.
- [55] **N.N.Grennwood, A.Earnshaw**: Chemistry of the Elements, Pergamon press, Oxford, 1984.
- [56] **Benlahcen K., Sansar W., Slimani** : La neurotoxicité du plomb présent dans l'eau et son effet stressant chez le rat Wistar. Université d'Oran Es-Sénia, Université Cady Ayyad Laboratoire de neurosciences Marrakech Maroc. Publication, alimentation et santé.
- [57] **Ridha Ahlam** : Contribution et développement des techniques économiques d'élimination du cuivre, du plomb et de l'argent contenus dans les eaux usées industrielles. Thèse, Université Moulay Ismail, Faculté des sciences, Meknès. (1998).
- [58] **Jean pierre candy, Jean-Marie Basset et Grégory Godard** : procédé d'élimination des métaux toxiques de l'eau. CNRS, Université de Lyon, 2002. France.

- [59] **Wahiba Mecibah ; Rachid Delimi ; Massaouda Gabli** : Elimination du plomb de l'acide phosphorique par électrodialyse, Université Badji, Annab, 2009.
- [60] **Brahim Soudi Dimitri Xanthoulis** : Elaboration des dossiers techniques relatifs aux valeurs limites des rejets industriels dans le domaine public hydraulique, (FAO), 2006.
- [61] **C.FREDERIC**: Modélisation du comportement des micropolluants dans une station d'épuration. DES, Maître ès sciences, Faculté des sciences et de génie, Université Laval, 2011. Québec.
- [62] **Marie-Danielle, Jeanne, Thérèse** : Le chien, Bioindicateur d'exposition à des contaminants minéraux et organiques d'origine environnementale. ALFORAT, 2009.
- [63] **Claude Ostiguy ; Yves cloutier ; Gilles lapointe ; Michel Boutini ; Mylène Trottier ; Monty Antoun ; Luc Ménard ; Christian Normand** : Les effets à la santé reliés aux nanoparticules. Rapport de l'Institut de Recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Université de Montréal, Québec, 2^{ème} édition, Mars 2006.
- [64] **Patrick VINCENT, André PICOT** : Spéciation et toxicité des éléments minéraux, Institut de chimie des substances naturelles, CNRS, Centre de Formation et de Documentation sur l'Environnement (CFDE), Juillet (2003).PARIS.
- [65] **Lahlou M'Hammed** : Elaboration de matériaux nanométriques supportés sur diatomite et étude des paramètres de contrôle pour l'élimination de certains polluants toxiques en milieu aqueux. Thèse, Faculté des sciences Dhar Mahraz, Fès, Mars 2008.
- [66] **Brahim LEKHLIF, Fatiha ZIDANE, Loubna OUDRHIRI, Patrick DROIGUI, Jean François BLAIS** : Etude de l'épuration par électrocoagulation des rejets liquides d'une industrie de traitement de surface à casablanca. Département de chimie Faculté des sciences Ain chock, Université Hassan II, Casablanca, Maroc.
- [67] **TALIDI Abdellah** : Etude de l'élimination du chrome et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. Faculté des sciences Rabat, Juin 2006.
- [68] **Rai D., sass B.M., Moore D.A (1987)**: Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide Inorg.Chem, 26, 345-349.
- [69] **Lyva-ramos R., Fuentes-Rubiol., Guerrero-coronado R.M., Mendoza-Barrond. (1995)**: J.Chem.Tech.Biotechnol. 62, 64-67.
- [70] **Richard F.C., Bourg.A.C.M (1991)**: Aqueous geochemistry of chromium. A review. Water Research 25(7), 807-816.
- [71] **J.M.Philipot et O.Pascal** : Elimination spécifique du chrome hexavalent-réalisation industrielle. Journal français d'hydrologie, Novembre 2010.

- [72] **Pierre-Marie CHASSAING**: Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO, Thèse de l'Université de Toulouse III, France, Juillet 2009.
- [73] **Chappuis.P. (1991)** : Les oligo-éléments en médecine et biologie, Lavoisier.
- [74] **DR Béatrice Sénemand** : Apports nutritionnels conseillés pour la population française, agence française de sécurité des aliments, 3^{ème} Edition.
- [75] **Prasad, A. S, Brewer, G.J., Schoomaker, E.B.et Rabbani.P**: Hypocuprenia induced by zinc therapy in adults. (1978).
- [76] **Katya-katya, M., Ensminger, A., Mejean, L. et Derley, G**: The effect of zinc supplementation on plasma cholesterol levels. *Nutr.Res.* 4: 663 (1984).
- [77] **Sandra Miller** : Dietary Reference Intakes for vitamin A, vitamin K, Arsenic, Brom, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc, Institute of medicine, Université Mc Gill (Mras 2009).
- [78] **SREESAI siranée, STHIANNOPKAO suthipong**: Utilization of zeolite industrial waste water for removal of copper and zinc from copper brass pipe industrial waste water. *Canadian journal of civil engineering*, 2008.
- [79] **N.Biyadi, Z.M.Bennani et A.Taitai** : Méthode d'élimination du cadmium et du zinc des eaux polluées. Kenitra, Maroc, 2005.
- [80] **Jean PERROTEY** : Intérêt biologique de l'arsenic et ses composés, Université de Haute-Normandie. France, article de 2000.
- [81] **Gérard MIQUEL** : la qualité de l'eau et assainissement en France. L'OPECST n°2152 (2002-2003).
- [82] **Groupe scientifique sur l'eau** : Fiche arsenic, Institut National de santé publique du Québec, 2002.
- [83] **Smith et Martell** : Influence du pH et du potentiel redox sur la spéciation d'arsenic, 1976-1982
- [84] **Qualité des eaux d'alimentation humaine** : Norme Marocaine 03.7.001 (SNIMA), 2006.
- [85] **Ulrike JANA** : Etude des interactions entre la plante *Arabidopsis Thaliana* (L.) Heynh et le ver de terre *Aporrectodea caliginosa* (savigny) : Application à la photoremédiation de l'arsenic et de l'antimoine, Université de Paris Est, Décembre 2009.
- [86] **Véronique LENOBLE** : Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable, oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de l'université de LIMOGES, 2003.

- [87] **C.K.JAIN et Ali** : L'arsenic, sa présence, sa toxicité et ses techniques de spéciations. Institut National d'Hydrologie, en Inde. 17 février 2000.
- [88] **A.chatterjee et al. Analyst. 120 (3), 643,1995 et D.Dus et al. Analyst 120 (3), 917,1995** : Cité dans la revue l'arsenic contamine dangereusement les eaux indiennes de Michel Boisset Toxicologue, CNAM Paris.
- [89] **GUENEGOU T., TAMBUTE A., JARDY A., CAUDE M.**: Elimination of effluent arsenic resulting from hydrolysis of lewisites (Revue: Analisis), 1997, vol. 25, n°8, pp.279-286 (17 ref).
- [90] **BLARD Sébastien**: Les techniques de traitement des eaux chargées en arsenic, Fluor et Plomb. Décembre 2005.
- [91] **Dictor M.C, Baranger P., Chéry L., Michel K., Barbier J., Clozel B., Touze S., Le Gall A.C et Brosselin P.** : synthèse des travaux en France sur la thématique Arsenic. Orléans. (1999-2004), france.
- [92] **Bertolero F., Pozzi G., Sabbioni E., Saffiotti V.**: Cellular Uptake and metabolic reduction of pentavalent to trivalent arsenic as determinants of cytotoxicity and morphological transformation. Carcin. 8, P.803-808. (1987).
- [93] **N.Manlius, F.Battaglia-Brunet, C.Michel** : Pollution des eaux par l'arsenic et acceptabilité des procédés de biotraitement. Octobre 2009.
- [94] **Battaglia-Brunet F., Joulain C., Garrido F., Dictor M.C., Morin D., Coupland K., Johnson D., Hallberg K., Baranger P.**: Oxidation of arsenite by Thiomonas strains and characterisation of Thiomonas arsenivorans sp. Nov. Antonie Van Leeuwenhoek, 89, P.99-108.2006.
- [95] **Laperche V., Bodéan F., Dictor M.-C., Baranger P.**: Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 91 P.
- [96] **Ben Attou M, Oujja N, Outahyonn B** : Structure industrielle d'Anza, carte publié par le concours financier de ciments du maroc 2003.
- [97] **Ahmed Sahel** : Anza, écosystèmes menacés, le matin, janvier 2002.
- [98] **L.EL Jourmi, A.Kaaya, S.Lazar, A.Moukrim, H.Bessi, S.EL Antri** : Utilisation de biomarqueurs dans le biomonitoring de la qualité du littoral de la région du grande Casablanca et d'Agadir.
- [99] **Costet j.et Sanglerat .G** : cours pratique de mécanique des soles, 1981 (volume1)
- [100] **Imhoff K.R** : Manuel d'assainissement urbain – p170-174
- [101] **Valery FERBER** : Sensibilité des sols fins compactés à l'humidification Apport d'un modèle de Microstructure, Thèse 2005.

- [102] **F.Gabrysiak** : Matériaux – propriétés fondamentales – Chapitre 1.
- [103] **AFNOR** : Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅) : NF T90-103 Décembre 1975.
- [104] **Norme française** : Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO), NF T90-101 Octobre 1988.
- [105] **Hakmi abdellatif** : Traitement des eaux, université des sciences et de la technologie Oran. Algérie, 2006.
- [106] **P.A.chambers, et al** : les éléments nutritifs et leurs effets sur l'environnement au canada. Agriculture et agroalimentaire canada, Environnement canada, Pêches et océans canada, Santé canada et Ressources naturelles canada, (2001) 241.
- [107] **M.Ghislain de MARSILY et al**: la qualité de l'eau et l'assainissement en France, Professeur à l'université paris VI.
- [108] **Gougoussis c.,** : Assainissement individuel et aptitude des sols à l'élimination et à l'épuration des effluents domestiques. Documents du BRGM, 354p. (1982)
- [109] **Mathieu sebilo** : utilisation du traçage isotopique naturel pour caractériser et quantifier les processus de nitrification et de dénitrification à l'échelle du réseau hydrographique de la Seine. Université de Paris VI.
- [110] **AFNOR** : Essais des eaux, dosage de l'azote ammoniacal. NF.T90-015, Août 1975.
- [111] **Lefevre F.** : Epuration des eaux usées urbaines par infiltration percolation, Etude expérimentale et définition de procédés, thèse de doctorat, université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier, 1988
- [112] **Laila IDRISSE** : Nitrates et nitrites, polluants qui menacent la santé et l'environnement. FST Mohammedia (2006).
- [113] **Encyclopedia of food sciences and nutrition, second edition, 2003,4136-4141** : Nitrates and nitrites
- [114] **Slack P.T., 1987**, Analytical methods manual.2nd edition, British Food Manufacturing Industries Research Association, leatherhead.
- [115] **Rodier J., Bazin C., Broutin J.C., Chambon P., champsaur H., Rodi L., 1996**, l'analyse de l'eau 8^{ème} édition, Dunod, Paris, 1383p
- [116] **Standard methods for the examination of water and wastewater**: American Public Health Association (APHA) Washington.1976, 420-423.
- [117] **M.Ghaouch**: Détermination des métaux lourds dans les eaux usées, épuration par des polymères d'origine naturelles et test sur végétaux, DEA, Paris, 1998.

- [118] **Standard methods for the examination of water and waste water**, 20 th Edition, Edited By Lenore s.clescri, Arnold E.Greenberg,and Andrew D.Eaton.
- [119] **Ecole des mines de Saint-Étienne**: Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, spectrométrie d'absorption atomique.
- [120] **R. Desjardins** : Traitement des eaux, 2^{ème} édition revue et enrichie, 1997.
- [121] **J.pradhan et al**: Adsorption of phosphate from aqueous solution using activated red mud. J.Colloid Interf.sci. 204 (1998) 168-172.
- [122] **Guilloteau J.A.** ; traitement des eaux résiduaires par infiltration –percolation, performances, biomasse et renouvellement des gaz. Thèse de doctorat, 247p.
- [123] **EPA: (Environmental Protection Agency)** process design manual for land treatment of municipal waste water.1981
- [124] **P.C.Brooks, S.P.Mcgbath**: Effects of metals toxicity on size of de soil microbial biomass. Journal of soil science, 35, (1984), 341-346.
- [125] **S.Tiglyene, L.Mandi et A.E.Jaouad** : revue des sciences de l'eau, 18/2 (2005) 177-198.
- [126] **V. Laperche, M.C.Dictor, B.Clozel-loloup, P.Baranger** : Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Juin 2004
- [127] **Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D., Hart B.R., Powell M.A (2003)**: Sorption an distribution of adsorbed metals in three soils of India, Applied Geochemistry, 18, 1723-1731.
- [128] **Juste .C, Linieres M., Gomez A.** : Etude du pouvoir complexant des matériaux contenus dans les boues d'épuration vis-à-vis des oligo-éléments et des éléments toxiques et action de ces complexes sur les végétaux. (1978)
- [129] **Patrick Perrono** : les micropolluants métalliques des boues des stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Université Picardie, Amiens. (1999).
- [130] **I.K.Kouame, D.L.Gone, Savane, E.A.Kouassi, K.Koffi, B.T.A. Goula et M.Diallo** : Mobilité relative des métaux lourds issus de la décharge d'Akouédo et risque de contamination de la nappe du Continental Terminal.(cote d'ivoire) ; Afrique science .(2006)
- [131] **Souad Tiglyne, Abderrahim jaouad et Laila Mandi** : Mobilité et spéciation du chrome dans un système à phragmites australis de traitement des eaux usées de tanneries. Revue des sciences de l'eau, journal of water science vol.21 n°1, 2008 ; p.1-16.
- [132] **Kabata Pendias** : Traces elements in sols and plants, Zinc. Boca Raton, CRC Press, pp.120-131, 2nd Ed.

- [133] **Mme Pichard A.** : Zinc et ses dérivés, INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) Article, 2005. France.
- [134] **Thomas Deschamps, Mostafa Benzaazoua, Bruno Bussière, Tikou Belem et Mamert Mbonimpa** : Mécanisme de rétention des métaux lourds en phase solide : Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. Septembre 2006.
- [135] **Bourg, A.C.M.**: Metal in aquatic and terrestrial systems: Sorption, Speciation, and mobilisation. In: W.Salmons, U.Forstener (éditeur), Chemistry and biology of solid waste, pp.3-30 Springer Verlag, New York.
- [136] **Bourg, A.C.M.** : Modélisation du comportement des métaux traces à l'interface solide-liquide dans les systèmes aquatiques, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, France, 171p.
- [137] **Blanchard, C.**,: Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon (2000), France, 301p.
- [138] **McBride, M.B.**,: Chemisorptions and precipitation reactions. In: M.E.Summer (éditeur), Handbook of soil science, B265-B303.CRC press LLC, Boca Raton.
- [139] **ADEME** : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (1990), France
- [140] **Aziz A., Iddou A., Ouali M.S.** : Adsorption d'Hg (II) en solution aqueuse par le laitier des hauts fourneaux. Université de Mostaganem (Algérie)
- [141] **Marcos Laurent** : Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles. Janvier 2001, Nantes. France
- [142] **Benguella B., Benaissa H.**: Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies. Water Res.36.2463-2474 (2002).
- [143] **Urbain F., Thierry W., Evens E.**: Vulnérabilité des eaux souterraines vis-à-vis des polluants contenus dans les eaux pluviales urbaines dans les pays en développement – Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un sol représentatif de port-au-prince, Haiti. Université de Lyon (France) et Université Quisqueya (Haiti).
- [144] **STUMM W., MORGAN J.J., (1996)**: the solid-solution interface. In: Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters, Wiley interscience, SCHNOOR J.L., ZEHNDER A. [ed.], pp, 519-526.
- [145] **Sbaa M., Chergui H., Melhaoui M., Bouali A.** : Test d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minérales, Ville d'Oujda (2000).
- [146] **Fouzia Belaib** : Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution

aqueux par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels. Université de Constantine, Algérie (2006)

[147] **Bryant P.S., Petersen J.N., Lee J.M., Brouns T.M.,**: Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. App. Biotechnol., 34/35

[148] **Khangan V.W., Dara S.S.**: Effectiveness of *Terminalia Bellirica* bark for scavenging Zinc ions. Chem. Environ.Res., 1, 87-94

[149] **Singh D.K, Saksena D.N., Tiwari D.P. (1994)**: Removal of chromium from aqueous solution. Indian J.Environ Health, 36, 272-277.

[150] **Blake D., Maness P., Huangz., Wolfrum E.**: Application of the photocatalytic chemistry of TiO_2 to disinfection and the Killing of cancer cells, separation and purification methods.(1999)

[151] **Maillard c., Guillard c.,Pichat P.** : Photodegradation of benzamide in TiO_2 aqueous suspensions. CNRS, Photocatalyse catalyse environment, école cent. Lyon (1992), Revue, France.

[152] **R. Desjardins** : Traitement des eaux, 2^{ème} édition revue et enrichie, 1997.

[153] **B. Kabbachi** : 1^{er} symposium « sediment management » juillet (2008), Ecole des Mines de Doar, Lille.

[154] **M. Ez-zahery** : Thèse de doctorat national, Université Ibn Zohr, Agadir, (2009).

[155] **AFNOR** : EAUX, Méthodes d'essai, 2^{ème} Edition 1983.

ANNEXES