

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de Technologie
Département de génie civil et hydraulique

جامعة محمد خيضر بسكرة
لية العلوم والتكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري

Référence :

:



Mémoire de master

2^{ème} année

Option : Hydraulique Urbaine

Plomb et santé humaine

Etudiant:

Mourad Bettayeb

Encadreur :

Pr. Guergazi Saâdia

Promotion : juin 2014

Résumé

L'objectif global de notre travail est de faire une synthèse bibliographique sur le comportement ainsi que, le devenir des métaux lourds en particulier le plomb dans l'environnement et dans les eaux, et d'exposer les effets néfastes de métaux considérés et du plomb sur la santé humain. Pour aboutir à notre objectif, nous avons débuté notre mémoire par des généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur la santé humaine. Différents caractéristiques et propriétés ont été également enregistrées avec les sources d'émissions des métaux à savoir, le cuivre, zinc, cadmium, chrome et nickel. Dans un second volet, notre recherche bibliographique est appuyée spécialement sur le plomb. Nous avons pu indiquer d'une part que, les sources d'émissions du plomb peuvent être d'origine naturelle et anthropique. D'autre part, les propriétés physico chimiques et les méthodes de dosages ont été également citées. Le plomb est un métal très toxiques, même pour des faibles concentrations. Différents technique d'élimination du plomb sont nécessaires, mais le procédé d'adsorption est apparu primordiale.

الملخص

الهدف العام من عملنا هو القيام
ومصير المعادن الثقيلة وخاصة
في البيئة وفي الماء،
لتحقيق هدفنا، بدأنا
العموميات على المعادن
مميزات أيضا مع مصادر الانبعاثات من المعادن النحاس
طبيعية او ناتجة عن نشاط البشرية. أشير أيضا
الخصائص الفيزيوكيميائية وأساليب المعايرة . الرصاص هو معدن شديد السمية، وحتى بتركيزات منخفضة
قنيات مختلفة ضرورية
والزنك والكاديوم والكروم والنيكل .
أصبحت عملية الامتزاز هي الأساسية .

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Tiens également à exprimer ma profonde gratitude et mes remerciements sincères à

M^{me} Saadia Guergazi, directrice de mon mémoire pour, sa disponibilité, son soutien, son encadrement efficace et sa grande chaleur humaine, ce qui m'a donné le courage pour suivre la réalisation de ce thème

A tous les enseignants du département d'**hydraulique** pour leurs disponibilités et la formation qu'ils m'ont apportée pendant cette période d'étude

Et aussi je tiens à remercier mon **père** et ma **mère**, tous mes **frères**, toute ma **famille** et tous mes **amis** et **amies** de leurs motivations et de leurs encouragements matériels et moraux

Mourad Bettayeb

Dédicaces

Après 5 années d'études dans l'université Mohamed
khiḍer-Biskra

Je dédie ce modeste travail de fin d'étude

A MON grand-père

A mes parents

A mes frères

A mes sœurs

A tous mes amis et amies sans exception

Aux personnes qui dans les pires moments, je trouve à
mes côtés. Je vous aime tous

Sommaire

| | |
|------------------------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|------------------------------------|---|

Chapitre I Pollution des eaux par les métaux lourds et ses effets sur la santé humaine

| | |
|---|----|
| I.1 Introduction | 3 |
| 1.2. Généralités sur les métaux lourds dans la nature..... | 3 |
| I.2.1 Définition | 3 |
| I.2.2 Importances physiologiques des métaux | 5 |
| I.2.3 Les sources de contamination | 5 |
| I.2.3.1 Les sources naturelles | 5 |
| A) Les gisements des métaux lourds | 5 |
| B) Le passage de minerai au contaminant..... | 6 |
| I.2.3.2 Sources d' origine anthropique | 6 |
| I.2.4 Normes et réglementations | 8 |
| I.2.5 Normes Algériennes | 8 |
| I.3. Importances physiologiques des métaux | 9 |
| I.4. Toxicité des métaux lourds | 10 |
| I.4.1. Généralités | 10 |
| I.4.2. Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants | 10 |
| I. 5. Différent métaux lourds dans la nature | 11 |
| I.5.1. Cuivre | 11 |
| I.5.1.1.Source | 12 |
| I.5.1.2 Propriétés du cuivre | 12 |
| I.5.1.2.1 Propriétés physiques | 12 |
| I.5.1.2.2 Propriétés chimiques | 13 |
| I.5.1.2.3. Concentration dans les eaux naturelles | 14 |
| I.5.1.2.4. Effets sur la santé humaine | 15 |
| I.5.2 Le Zinc | 16 |
| I.5.2.1 Source | 16 |
| I.5.2.2 Propriétés du zinc | 16 |

| | |
|---|----|
| I.5.2.2.1 Propriétés physiques | 17 |
| I.5.2.2.2 Propriétés chimiques | 18 |
| I.5.2.3. Concentration dans les eaux naturelles | 18 |
| I.5.2.4. Effets sur la santé humaine | 19 |
| I.5.3 Le chrome | 19 |
| I.5.3.1 Source | 20 |
| I.5.3.1.1 Origine naturelle | 20 |
| I.5.3.1.2 Origine industrielle | 20 |
| I.5.3.2 Propriétés du chrome | 20 |
| I.5.3.2.1 Propriétés physiques | 20 |
| I.5.3.2.2 Propriétés chimiques | 21 |
| I.5.3.3 Concentration dans les eaux naturelles | 21 |
| I.5.3.4 Effet sur la sante humaine | 21 |
| I.5.4 Le cadmium | 22 |
| I.5.4.1.Source | 22 |
| I.5.4.2. Propriétés du cadmium | 23 |
| I.5.4.2.1 Propriétés physiques | 23 |
| I.5.4.2.2. Propriétés chimiques | 23 |
| I.5.4.3 Concentration dans les eaux naturelles | 24 |
| I.5.4.4 Effets sur la santé humaine | 24 |
| I.5.5 Le nickel | 25 |
| I.5.5.1.Source | 25 |
| I.5.5.2.Propriétés du nickel | 26 |
| I.5.5.2.1 Propriétés physiques | 26 |
| I.5.5.2.2 Propriétés chimiques | 26 |
| I.5.5.4 Effet sur la sante humaine | 27 |
| I.6 Conclusion | 28 |

Chapitre II : Plomb dans les eaux et se effet sur la santé humaine

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 29 |
| II.2. Généralités sur le Plomb | 29 |
| II.3 Origines de la pollution au plomb..... | 30 |
| II.3.1. Le plomb dans l'air..... | 31 |
| II.3.2. Le plomb dans les peintures..... | 31 |
| II.3.3. Plomb dans l'eau du robinet..... | 31 |
| II.3.4. Le plomb dans l'alimentation | 32 |
| II.3.5. Les sols et poussières | 33 |
| II.4. Propriétés du plomb | 34 |
| II.4.1. Propriétés physico-chimiques du plomb | 34 |
| II.4.2. Corrosion du plomb..... | 35 |
| II.4.3. Solubilité du plomb et des composés de plomb..... | 35 |
| II.5.Méthodes de dosage du plomb | 36 |
| II.5.1. Méthodes chimiques..... | 36 |
| II.5.1. 1. Gravimétrie | 36 |
| A) Principe | 36 |
| B) Les inconvénients | 36 |
| C) Les avantages | 36 |
| II.5.1.2. Colorimétrie visuelle | 37 |
| A) Principe de la méthode | 37 |
| II.5.2. Méthodes physico-chimiques..... | 37 |
| II.5.2.1. Potentiométrie..... | 37 |
| A) Les avantages des méthodes potentiométriques..... | 38 |
| B) Inconvénients des méthodes potentiométriques..... | 38 |
| II.5.2.2.Volt ampèremètre | 38 |
| A) Principe de fonctionnement | 38 |
| B) Les avantages des méthodes volt ampérométriques | 39 |
| C) Les inconvénients de ces méthodes..... | 39 |
| II.5.2.3. Colorimétrie : Spectrophotométrie..... | 39 |
| A) Principe | 39 |
| B) Les avantages | 40 |
| II.5.2.4. Chromatographie ionique | 40 |

| | |
|--|----|
| A) Les avantages | 41 |
| B) Les inconvénients..... | 41 |
| II.5.3. Spectrométrie atomique, d'absorption et ICP | 41 |
| II.5.3.1. Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques | 41 |
| A) Les avantages | 42 |
| II.5.3.2. FIA (Flow Injection Analysis)..... | 42 |
| A) Principe..... | 42 |
| B) Avantages pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| C) Inconvénients pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| II.5.3.2. FIA (Flow Injection Analysis)..... | 42 |
| A) Principe..... | 42 |
| B) Avantages pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| C) Inconvénients pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| II.5.3.3. ICP..... | 43 |
| A) Les avantages de l'ICP..... | 44 |
| II.6. Contamination des eaux potables par le plomb..... | 44 |
| II.7 Effet du plomb sur la santé humaine | 45 |
| II.8. Règlements et recommandations..... | 48 |
| II.9 Conclusion | 49 |

Chapitre III : Différents procédés d'élimination des métaux lourds. Effet du procédé d'adsorption sur l'élimination du plomb

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 50 |
| III.2 Différents procédés d'élimination de métaux lourds | 50 |
| III.2.1 Procédés chimiques | 50 |
| III.2.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques | 50 |
| III.2.1.2 Procédés d'oxydation classique | 51 |
| III.2.1.3 Procédés d'oxydation avancée électrochimique..... | 51 |
| III.2.2 Procédés physicochimiques | 51 |
| III.2.2.1 coagulation-floculation | 51 |

| | |
|--|-----------|
| III.2.2.2 Techniques membranaires | 52 |
| III.2.2.2.1 Osmose inverse | 52 |
| III.2.2.2.2 Electrodialyse | 53 |
| III.2.2.3 Echange d'ions | 53 |
| III.2.2.4. Flottation | 53 |
| III.2.2.5 Adsorption | 54 |
| III.2.2.5.1. Différents types d'adsorption | 54 |
| III.2.2.5.2. Nature du mode d'adsorption | 55 |
| III.2.2.5.3. Principaux facteurs influençant l'adsorption | 56 |
| III.2.2.5.4. Mécanismes d'adsorption | 56 |
| A) Les conditions d'équilibre | 56 |
| B) Isotherme de Langmuir | 58 |
| C) Isotherme d'adsorption de Freundlich | 60 |
| D) Autres modèles | 61 |
| III.2.2.5.5. Mise en œuvre des principaux adsorbants | 63 |
| III.3 Travaux réalisés pour élimination du plomb par adsorption..... | 63 |
| III.3.1. Travaux réalisés par Serpaud et al., (1994) | 63 |
| III.3.2. Travaux réalisés par Blais et al 2002 | 64 |
| III.3.3. Travaux réalisés par Reddad et al., (2002) | 66 |
| III.3.4. Travaux réalisés par Boulkrah (2008) | 66 |
| III.3.5. Travaux réalisés par brahima et al., (2011) | 67 |
| III.3.6. Travaux réalisés par Chouchane et al., (2011) | 68 |
| III. 4 Conclusion | 68 |
| | |
| Conclusion générale..... | 69 |
| | |
| Références bibliographiques | 73 |

Introduction générale

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui pose un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe la vie humaine.

L'activité industrielle en matière d'extraction ou élaboration de métaux génère des effluents aqueux chargés en éléments métalliques toxiques à des concentrations variables, et rejetés quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel.

Le procédé de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mise en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, tels que l'adsorption, précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, coagulations ou les procédés d'oxydation.

Dans ce contexte, les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement. Certains métaux sont essentiels pour la santé et sont ajoutés à des suppléments de vitamines. Une carence entraîne des symptômes de maladie. D'autre part, il existe des exemples d'effets graves sur la santé et même d'intoxication entraînant la mort.

Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol. Ils peuvent avoir aussi une source anthropique, proviennent des activités industrielles comme la combustion de charbon, pétrole, ordures..., etc. Avec l'accélération du développement économique, l'homme est de plus en plus responsable de la pollution de l'environnement. La diversité des produits d'origine industrielle conduit à une augmentation

considérable du nombre de substances totalement étrangères au monde vivant, dites xénobiotiques. Certains de ces polluants ont contaminé les sols et proviennent des décharges, des installations industrielles, comme conséquence d'accidents de transport ou encore par le biais des rejets urbains et industriels ou en raison de pratiques agricoles.

Il est reconnu que le plomb est une substance toxique cumulative, entraîne notamment des troubles digestifs, neurologiques et rénaux lors des intoxications (saturnisme). L'intoxication chronique par le plomb appelée saturnisme peut se manifester de façon extrêmement différente d'une personne à l'autre. Les manifestations digestives se traduisent par la "colique de plomb", crise douloureuse abdominale très violente évoluant par paroxysmes. Il n'y a pas de contracture et les douleurs s'accompagnent d'un pouls calme, bien frappé, d'une élévation modérée de la tension artérielle et d'une constipation (Danel, 1997).

Dans cette concordance, l'objectif global de notre travail sera consacré à une synthèse bibliographique sur le comportement et le devenir des métaux lourds et en particulier le plomb dans l'environnement et dans les eaux, les effets du plomb sur la santé humaine. Au cours de cette étude, on donnera un aperçu sur les procédés d'élimination du plomb, et en particulier le procédé d'adsorption, ainsi que les travaux qui ont été réalisés dans ce domaine.

Notre mémoire est structuré comme suit :

Introduction générale

Trois chapitres ont été également étudiés.

Chapitre I : Pollution des eaux par les métaux lourds et ses effets sur la santé humaine

Chapitre II: Plomb et ses effets sur la santé humaine

Chapitre III : Différents procédés d'élimination des métaux lourds. Effet du procédé d'adsorption sur l'élimination du plomb.

Enfin une conclusion générale.

Sommaire chapitre I

Chapitre I Pollution des eaux par les métaux lourds et ses effets sur la sante humaine

| | |
|---|----|
| I.1 Introduction | 3 |
| 1.2. Généralités sur les métaux lourds dans la nature..... | 3 |
| I.2.1 Définition | 3 |
| I.2.2 Importances physiologiques des métaux | 5 |
| I.2.3 Les sources de contamination | 5 |
| I.2.3.1 Les sources naturelles | 5 |
| A) Les gisements des métaux lourds | 5 |
| B) Le passage de minerai au contaminant..... | 6 |
| I.2.3.2 Sources d origine anthropique | 6 |
| I.2.4 Normes et réglementations | 8 |
| I.2.5 Normes Algériennes | 8 |
| I.3. Importances physiologiques des métaux | 9 |
| I.4. Toxicité des métaux lourds | 10 |
| I.4.1. Généralités | 10 |
| I.4.2. Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants | 10 |
| I. 5. Différent métaux lourds dans la nature | 11 |
| I.5.1. Cuivre | 11 |
| I.5.1.1.Source | 12 |
| I.5.1.2 Propriétés du cuivre | 12 |
| I.5.1.2.1 Propriétés physiques | 12 |
| I.5.1.2.2 Propriétés chimiques | 13 |
| I.5.1.2.3. Concentration dans les eaux naturelles | 14 |
| I.5.1.2.4. Effets sur la santé humaine | 15 |
| I.5.2 Le Zinc | 16 |
| I.5.2.1 Source | 16 |
| I.5.2.2 Propriétés du zinc | 16 |
| I.5.2.2.1 Propriétés physiques | 17 |
| I.5.2.2.2 Propriétés chimiques | 18 |
| I.5.2.3. Concentration dans les eaux naturelles | 18 |
| I.5.2.4. Effets sur la santé humaine | 19 |

| | |
|--|----|
| I.5.3 Le chrome | 19 |
| I.5.3.1 Source | 20 |
| I.5.3.1.1 Origine naturelle | 20 |
| I.5.3.1.2 Origine industrielle | 20 |
| I.5.3.2 Propriétés du chrome | 20 |
| I.5.3.2.1 Propriétés physiques | 20 |
| I.5.3.2.2 Propriétés chimiques | 21 |
| I.5.3.3 Concentration dans les eaux naturelles | 21 |
| I.5.3.4 Effet sur la sante humaine | 21 |
| I.5.4 Le cadmium | 22 |
| I.5.4.1.Source | 22 |
| I.5.4.2. Propriétés du cadmium | 23 |
| I.5.4.2.1 Propriétés physiques | 23 |
| I.5.4.2.2. Propriétés chimiques | 23 |
| I.5.4.3 Concentration dans les eaux naturelles | 24 |
| I.5.4.4 Effets sur la santé humaine | 24 |
| I.5.5 Le nickel | 25 |
| I.5.5.1.Source | 25 |
| I.5.5.2.Propriétés du nickel | 26 |
| I.5.5.2.1 Propriétés physiques | 26 |
| I.5.5.2.2 Propriétés chimiques | 26 |
| I.5.5.4 Effet sur la sante humaine | 27 |
| I.6 Conclusion | 28 |

I.1 Introduction

L'objectif principale de ce chapitre est de faire un état de connaissance sur les différents métaux lourds pouvant être présent dans l'eau et l'environnement et ayant des effets néfastes vis-à-vis de la santé humaine. Pour aboutir à notre objectif nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques du métal, source d'émission, leur concentration dans les eaux ainsi que l'effet toxicologique du métal sur la santé humaine.

Il est important de dire que les métaux que nous avons pris en considération sont : Cuivre, Zinc, Cadmium, Chrome et Nickel. Tandis que le plomb sera étudié dans le chapitre II.

Il existe d'autres métaux tels que le cobalt, sélénium, mercure,....etc, mais nous sommes limités aux métaux précités, parce que ces métaux ayant presque les mêmes effets secondaires sur la santé humaine et les mêmes sources de contaminations tels que les métaux que nous allons citer dans notre chapitre.

1.2. Généralités sur les métaux lourds dans la nature

I.2.1 Définition

Selon les travaux cités dans la bibliographie de **(Bensaha, 2010)**, un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie **(Miquel, 2001)**.

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, de densité supérieure à 5 g/cm^3 et tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$) **(Benedetto, 1997)**.

Les métaux lourds montrés dans le tableau 1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d'insaturée, y compris

les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium.

On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain (**Bensaha, 2010**).

Tableau 1 : Classification périodique des éléments

| Bloc S | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|----|--------------------------------|--------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|
| H | | ■ Métaux lourds de densité > 5 | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | |
| Na | Mg | Bloc d | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe | |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn | |
| Fr | Ra | Ac | Bloc f | | | | | | | | | | | | | | | |
| Lanthanides | | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | | | |
| Transuraniens | | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Cf | Bk | Es | Fm | Md | No | Lr | | | |

Les métaux lourds montrés dans le tableau 1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces.

Certains auteurs cités par (**Vertigo, 2006**) définissent les métaux lourds selon leur densité minimum de 3,5 à 6 g/cm³, d'autres en fonction de leur masse atomique ou de leur numéro atomique.

Il a bien été indiqué qu'il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours de transferts de matière dans les chaînes trophiques.

I.2.2 Importances physiologiques des métaux

Certains éléments du tableau périodiques, sont nécessaires aux organismes vivants en faible quantité : **Zn, Cu, Mn, Ni, Fe, B, Co et Se** sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse (**Bosinco et al, 1996**). Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences. Ce pendant, l'augmentation de la concentration de ces éléments est nocif pour les organismes vivants. D'autres éléments comme le cadmium, le plomb, le mercure, etc.... ne sont pas essentielles pour les organismes vivants et ne produisent que les effets toxiques (**Kumer et Dara, 1980**).

I.2.3 Les sources de contamination des eaux

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropiques.

I.2.3.1 Les sources naturelles

Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, nous citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts (**Bineyet al., 1995**). De même, il existe aussi:

A) Les gisements des métaux lourds

Les gisements des métaux lourds au sein de la biosphère se chiffrent par millions de tonnes.

Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches et diffusent avec l'érosion. Les métaux changeront de support : une partie soluble sera évacuée avec l'eau vers

les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et les sédiments de ruisseau (**Babakhouya, 2010**).

B) Le passage de minerais au contaminant

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions:

- L'exploitation (les mines) et l'utilisation.
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments.
- Les prélèvements d'eau, en puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes.
- Les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines.

Il y'a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air et océan (**Babakhouya, 2010**)

I.2.3.2 Sources d'origine anthropique (Fiset et al., 2002)

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides,...etc). Les principales sources de contamination sont les secteurs industriels.

Ils sont nombreux et variés. Les principales industries des rejets des métaux sont illustrés dans le tableau 2.

Les teneurs de principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions (contaminations) de sources naturelles et anthropiques en tonne /an sont représentés dans le tableau 3 (**Randall et Hautala, 1975**).

Tableau 2 :Les principales industries des rejets des métaux

([www. Environnement.ccip.fr](http://www.Environnement.ccip.fr))

| Types d'industries | Types de métaux lourds rejetés |
|--|---|
| Combustibles minéraux solides | Arsenic (As), cadmium (Cd), cuivre (Cu). |
| Combustion du pétrole | Arsenic (As), cadmium (Cd), cuivre (Cu). Nickel (Ni), sélénium (Se), zinc (Zn) |
| Combustion de charbon | Mercure(Hg), Zinc (Zn). |
| Combustion fioul lourd | Mercure(Hg) |
| Combustion biomasse | Cadmium (Cd) |
| Incinération des déchets | Cadmium (Cd), Mercure(Hg), Zinc (Zn). Cuivre (Cu). |
| Production de verre | Arsenic (As), selenium (Se), Chrome (Cr). |
| Fabrication de certains verres (cristal) | Plomb(Pb). |
| Métallurgie des ferreux | Arsenic (As), cuivre (Cu). Chrome (Cr), zinc (Zn) |
| Métallurgie non ferreux | Arsenic (As), cuivre (Cu), zinc (Zn). |
| Fonderie | Chrome (Cr). |
| Production de zinc | Mercure (Hg). |
| Industrie du chlore | Chrome (Cr). |
| Production de ciment | Chrome (Cr). |
| Fabrication de batteries électriques | Plomb (Pb). |

Tableau 3 : Valeurs moyenne des émissions des métaux lourds (*Randall et Hautala, 1975*)

| Metal | Valeur moyenne des émissions des Métaux (T/an) | |
|-------------|---|----------------------|
| | Sources naturelles | Sources anthropiques |
| Chrome (Cr) | 44,000 | 30,77 |
| Cuivre (Cu) | 28,000 | 38,189 |
| Nickel (Ni) | 30,000 | 55,642 |
| Plomb (Pb) | 12,000 | 331,854 |
| Zinc (Zn) | 45,000 | 131,866 |

I.2.4 Normes et réglementations

La toxicité des métaux a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites . Ces réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer une liste de métaux surveiller , car la liste varie selon les milieux considérés : émission atmosphérique, rejet des eaux usées, règle sur l'épandage des boues ou la mise en décharge (**Babakhouya,2010**).

I.2.5 Normes Algériennes

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents industriels fixe un certain ombre de seuils à ne pas dépasser quand à l'émission de métaux lourds dans l'environnement.

Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5 (**journal officiel,1993**) .

Tableau4 : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels
(journal officiel,1993)

| Eléments | Valeurs maximales (mg/l) |
|----------|--------------------------|
| CN | 0,1 |
| Al | 5,0 |
| Cd | 0,2 |
| Cr+3 | 3,0 |
| Cr+6 | 0,1 |
| Fe | 5,0 |
| Mn | 1,0 |
| Hg | 0,01 |
| Ni | 5,0 |
| Pb | 1,0 |
| Cu | 3,0 |
| Zn | 5,0 |
| Phénols | 0,5 |

I.3 Importances physiologiques des métaux

Les métaux sont généralement séparés en deux catégories selon leur caractère essentiel ou non pour les êtres vivants. En effet, ils peuvent s'avérer indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), c'est le cas du Fer (Fe), du Cuivre (Cu), du Zinc (Zn), du Nickel (Ni), du Cobalt (Co), du Vanadium (V), du Sélénium (Se), du Molybdène (Mo), du Manganèse (Mn), du Chrome (Cr), de l'Arsenic (As) et du Titane (Ti) (**Mirghffari, 1998**). Ce sont des oligo-éléments nécessaires à la nutrition des plantes. Ils interviennent également dans les réactions métaboliques, ou dans des réactions biochimiques telles que l'oxydoréduction ou l'hydrolyse (**Diard, 1996 et Mirghffari, 1998**). Les oligo-éléments sont généralement présents dans l'eau et aliments. Leur absence peut entraîner des carences.

Cependant, leurs concentrations dans les organismes doivent répondre aux besoins métaboliques de ces derniers. Dans le cas contraire, une carence ou un excès de ces éléments essentiels peut induire des effets délétères.

D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb) le cadmium (Cd) et l'Antimoine (Sb) (Bensaha, 2010).

I.4 Toxicité des métaux lourds

I.4.1 Généralités

Selon la bibliographie de (Bensaha, 2010), la toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- Leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques .

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du Mn^{II} et de l' As^{III} qui sont plus toxiques que le Mn^{II} et l' As^V . L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des ligands. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal.

I.4.2 Toxicité des métaux lourds sur les êtres vivants

Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion ou par inhalation. Le tableau 5 donne les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux sur les êtres vivants :

Tableau 5 : Les informations sur les sources de pollution et de toxicité de quelques métaux

| Métal | Emploi et sources de pollution | Effets sur les plantes | Effets sur l'homme et les animaux | Effets de leur absence |
|-------|---|--|--|--|
| Cd | Traitement de surface traitement des minerais (Zn,Pb) fabrication des pigments, batteries ,etc Lncineration des dechets , combustion des energies fossiles. | Reduction de la photosynthese et des activites enzymatiques chlorose, necrose . | Cancerigene troubles renaux, dysfonctionnement du poumon, maladie d'itai itai (fragilisation des os et probleme renaux) deficiencia en proteine. | Non necessaire pour les etres vivants. |
| Cr | Traitement de surface. Preservation du bois, pigments, tannerie.production des alliages ou de ferro-chromium. | Inhibition De la croissance des plantes. | Adsorption par la peau provoque diarrhee saignement de l'estomac, du foie crampe. | Certaines formes de diabete et de maladie cardio-vasculaire. |
| Cu | Fabrication des fil et cables electroniques, alliages pigments preservation du bois metallurgie de cuivre | Toxique pour les bacteries et pour les champignons, parfois affecte la croissance des plantes. | Toxique (>0.1 ppm) pour les poissons effets aigus comme nausees vomissement | Perturbation du metabolisme, de la synthese des proteines, arret de la formation du cartilage non pigmentation . |
| Pb | Batterie, pigments plomberie, alliage, verre, ceramique, emission dans l'air par combustion des additifs de l'essence | Inhibition total de la croissance des plantes entre 3 et 10 ppm dans le sol. | Effets sur le systeme nerveux et cardio-vasculaire, fatigue, risque pour les enfants, cancerigene. | Element non essentiel |

I. 5 Différent métaux lourds dans la nature

I.5.1 Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29, métal de couleur rougeâtre, il possède une haut conductivité thermique et électrique à Température ambiante, le seul métal pur ayant une meilleur conductivité (**Hurlbut et Klein,1982 et Mahan, 1987**).

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (**Hurlbut et Klein, 1982**).

Selon la bibliographie de (**Hadoud, 2011**), En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maille chort (cuivre, nickel et zinc).

Rarement exploité seul, le cuivre dans la plupart des gisements, s'associe au fer, au nickel, au zinc, au plomb, à l'étain, au molybdène. L'or, l'argent et le platine sont souvent extraits comme sous-produits de certains gisements.

I.5.1.1 Source

Le cuivre (Cu) est présent à l'état naturel dans la roche, le sol, les plantes, les animaux, l'eau, les sédiments et l'air. Le cuivre est souvent présent sous forme de minéraux, et les principaux minerais de cuivre sont les sulfures, les oxydes et les carbonates. (www.gov.ns.ca/nse/water/privatewells.asp).

Le cuivre est souvent présent dans les nappes phréatiques à l'état naturel, mais à des concentrations généralement très faibles. Les sources synthétiques de cuivre les plus courantes sont les engrais, les systèmes septiques, les parcs d'engraissement pour animaux, les déchets industriels et les déchets provenant de la transformation des aliments. Dans les maisons d'habitation, les tuyaux et les robinets sont souvent faits en cuivre. La présence de cuivre dans l'eau potable provient donc avant tout de la corrosion des tuyaux. La concentration de cuivre dans l'eau dépend de certains facteurs comme le pH, la température et l'alcalinité de l'eau, ainsi que de la longueur des tuyaux et du temps pendant lequel l'eau stagne à l'intérieur de ces derniers. (www.gov.ns.ca/nse/water/privatewells.asp).

I.5.1.2 Propriétés du cuivre

I.5.1.2.1 Propriétés physiques

Le cuivre est de la même famille que l'argent et l'or, parce que chacun possède une orbital S occupée par un seul électron sur des sous-couches totalement remplies. ce qui permet La formation de liaisons métalliques (configuration électronique $[Ar] 3d^{10} 4s^1$).

Comme l'argent et l'or, le cuivre se travaille facilement, étant ductile et malléable. La facilité avec laquelle on peut lui donner la forme de fils, ainsi que son excellente conductivité électrique le rendent très utile en électricité. On trouve usuellement le cuivre, comme la plupart des métaux à usage industriels ou commerciale, sous une forme polycristalline à grains fins. Le tableau 6 présente quelques propriétés physiques du cuivre. (cité par Hadoud, 2011)

Tableau 6: Propriétés physiques du Cuivre (Cité par Hadoud, 2011)

| Elément | Propriétés physiques |
|---------------|--|
| Cuivre | <ul style="list-style-type: none"> - Poids Atomique :63.54 - Structure électronique $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ - Isotopes: cu^{63} (69.2%); cu^{65} (30.8%) - Densité : 8.92 (selon une autre source 8.86 à 15°C et 8.36 à 1100°C) -Température de fusion : 1084 °C -Température ébullition :2305 à atm - Resistivite : 1.7347 micro ohm par cm^3 à 20°C -Potentiel électrode :cu cristallise -0.3472V à 25°C -Coefficient de poisson 0.34 à 20°C -Solubilité dans l'eau à 30°C après 6 jours : 170.10-6g/l -Solubilité dans l'eau à 30°C après 29 jours : 180.10-6g/l |

I.5.1.2.2 Propriétés chimiques

Le cuivre est caractérisé par un transfert d'électrons entre un oxydant, capable de capter des électrons, et un réducteur, capable de céder des électrons. Ces derniers n'existent pas libres en solution aqueuse, donc il faut que tout électron perdu par un réducteur soit capté par un oxydant. Les oxydants et les réducteurs peuvent être des atomes, des ions ou des molécules. Les ions cuivre sont de très bons oxydants. Par exemple, en plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre $CuSO_4$ un dépôt rouge de cuivre métallique pur se forme sur la lame de zinc.

Les ions cuivre ont réagi : $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$.

L'ensemble des caractéristiques chimiques sont regroupés dans le tableau 7 (Cité par Hadoud, 2011)

Tableau 7 : propriétés chimiques de cuivre

| | Cuivre (^{29}Cu) |
|--|---------------------------------------|
| Symbole chimique | Cu |
| Numéro atomique | 29 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ |
| Abondance naturelle | 92.23% |
| Masse atomique (g/mol) | 63.546 |
| Rayon atomique (nm) | 0.128 |
| Rayon ionique (nm) | 0.096(+1) :0.069(+3) |
| Electronégativité de Pauling | 1.9 |
| Masse volumique (en g.cm ⁻³) | 8.9 |
| Température de fusion (°C) | 1083 |
| Température d'ébullition (°C) | 2595 |

I.5.1.2.3 Concentration du cuivre dans les eaux naturelles

Dans l'eau, le cuivre dissous peut avoir un goût, une odeur et une couleur particulières, mais pas toujours. Seule une analyse chimique permet de détecter la présence de cuivre dans l'eau.

Selon les recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, l'objectif esthétique (OE) pour le cuivre est inférieur ou égal à 1 milligramme par litre (mg/L). Cet objectif est suffisamment faible pour réduire le plus possible le goût désagréable que le cuivre procure à l'eau, les taches sur le linge et les tuyaux, ainsi que les effets nocifs pour la santé (www.gov.ns.ca/nse/water/waterlabs.asp).

I.5.1.2.4 Effets sur la santé humaine

Le cuivre est naturellement présent dans les fruits et les légumes, et il est nécessaire à la croissance et au fonctionnement des plantes. La terre est la principale source, mais de petites quantités peuvent être liées à des fongicides à base de cuivre. En général, plus la terre est riche en cuivre, plus la teneur en cuivre des plantes sont élevée. Toutefois, le taux d'acidité et la composition des matières organiques du sol peuvent avoir une incidence sur la quantité de cuivre que les plantes absorbent.

L'acidification du sol par l'application de certains engrais comme le nitrate d'ammonium ou des matières organiques, telles que la sphaigne et les aiguilles de pin, peut accroître la quantité de cuivre absorbée par les plantes. Inversement, on peut réduire la quantité qu'absorbent les plantes en incorporant au sol des matières non acide (compost ou fumier) ou de la chaux.

Tous les organismes vivants, dont les êtres humains, ont besoin de cuivre pour vivre. Toutefois, à des concentrations élevées, le cuivre présent dans l'eau peut être nocif pour la santé. La consommation d'eau contenant du cuivre à des concentrations supérieures aux limites recommandées a des effets immédiats comme la nausée, les vomissements, la diarrhée et les crampes d'estomac. Ces effets peuvent être ressentis à partir de 4 mg/L. Les taches de couleur bleue verte présentes sur les raccords de tuyauterie, les éviers et lavabos ainsi que les baignoires, révèlent la présence de cuivre dans l'eau.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux. Il peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort.

I.5.2 Le Zinc

Le zinc est l'un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Il est présent dans l'air, le sol et l'eau et est présent dans tous les aliments. Le zinc en poudre est explosive et peut prendre feu s'il est stocké dans des endroits humides.

Le zinc métallique a de nombreux usages dans l'industrie. Une utilisation commune du zinc et du fer ainsi que d'autres métaux peut être utilisée pour prévenir la rouille et la corrosion, ce processus est appelé galvanisation. Le zinc métallique se mélange avec d'autres métaux pour former des alliages tels que l'aiton et le bronze. Le zinc métallique est aussi utilisé pour faire des piles sèches. Il peut également se combiner avec d'autres éléments, tels que le chlore, l'oxygène et de soufre, pour former des composés de zinc. Les composés du zinc qui peuvent être trouvés sur les sites de déchets dangereux sont le chlorure de zinc, l'oxyde de zinc, le sulfate de zinc et le sulfure de zinc. (Mahan, 1987)

I.5.2.1 Source

Bien que le zinc soit présent à l'état naturel, les principales sources de ce métal dans l'eau potable sont artificielles.

Les revêtements intérieurs, les raccords ou les tuyaux en métal galvanisés qui sont enduits de zinc, lesquels sont présents dans les vieux puits et les anciennes tuyauteries, peuvent relâcher du zinc dans l'eau potable.

Le zinc est assez abondant dans la croûte terrestre. On ne le trouve pas à l'état libre dans la nature, mais sous forme d'oxyde de zinc (ZnO) dans la zincite, sous forme de silicate de zinc ($2ZnO, SiO_2, H_2O$) dans l'hémimorphite, de carbonate de zinc ($ZnCO_3$) dans la smithsonite, d'oxyde mixte de zinc et de fer ($Zn(FeO)_2O_2$) dans la franklinite, et de sulfure de zinc (ZnS) dans la blende.

I.5.2.2 Propriétés du zinc

Le zinc pur est un métal cristallin, insoluble dans l'eau (chaude ou froide) et soluble dans l'alcool, les acides et les bases. Il est réducteur et amphotère (il a un comportement acide ou basique selon la nature du milieu dans lequel il se trouve). Il est extrêmement cassant aux températures ordinaires, mais devient malléable et ductile entre 100 °C et 150 °C, et peut être laminé en feuilles. Le zinc ne réagit pas à l'air sec ; il se corrode à l'air humide, lorsque le pH est

compris entre 5 et 13, en se recouvrant d'un film de carbonate basique qui le protège d'une corrosion ultérieure (phénomène de passivation). Les halogènes réagissent peu avec le zinc à froid.

En absence d'oxydant, le zinc est attaqué par les acides à une vitesse qui dépend de sa pureté. La masse atomique du zinc est de 65,37 ; il fond vers 420 °C, bout vers 907 °C; sa densité est égale à 7,14 (**Gras et Arribet , 1966**).

I.5.2.2.1 Propriétés physiques

Le zinc est un métal gris-bleu recouvert d'une couche de protection transparente de carbonate de base dans l'air. Une feuille de zinc ressemble beaucoup à une feuille d'aluminium, mais il est deux fois plus lourd, et ne se plie pas facilement. Le zinc n'est pas très ductile ou malléable, surtout lorsqu'il est pur. Son numéro atomique est 30, poids atomique 65,37.

Ses isotopes naturels sont 64 (49%), 66 (28%), 67 (4%), 68 (19%) et 70 (0,6%). Sa densité est de 7,14 g/cc, la résistivité électrique 6,16 μ -cm, capacité thermique 0,0925 cal / gK et conductivité thermique. Le tableau 8 présente quelques caractéristiques physiques du Zinc. (<http://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>)

Tableau 8 : Les propriétés physiques du zinc.

| Elément | Paramètre | Valeur |
|---------|------------------------|--------------------------------|
| Zinc | Poids | 65,37 |
| | Aspect | Blanc bleuté |
| | Etat à 20°C | Solide |
| | Point de fusion | 419,58 C° |
| | Point d'ébullition | 907 °C |
| | Densité | 7,14 g/cc |
| | résistivité électrique | 6,16 -cm |
| | Vitesse du son | 3700 m.s ⁻¹ a 20 °C |
| | Capacité thermique | 0,0925 cal /gK |
| | Conductivité thermique | 0,268 cal /cm-SK |

I.5.2.2.2 Propriétés chimiques

La configuration électronique du zinc est $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3D^{10} 4S^2$, le zinc pur ne montre pratiquement aucune réaction avec l'eau ou les acides dilués, à cause de la formation d'une fine couche de gaz d'hydrogène à sa surface, ou «polarisation». Impure, le zinc en présence de cuivre ou de platine, réagit facilement avec l'évolution de l'hydrogène. Le tableau 9 présente quelques caractéristiques chimiques du Zinc.

Tableau 9 : Propriétés chimiques du Zinc

| | Zinc (Zn ³⁰) |
|---|--|
| Symbole chimique | Zn |
| Numero atomique | 30 |
| Configuration électronique | [Ar] 3d¹⁰ 4S² |
| Densité à 20° (Cg.cm⁻³) | 7.11 |
| Masse atomique (g/mol) | 65.37 |
| Rayo de van de walls (nm) | 0.138 |
| Rayon d ionique(nm) | 0.074 |
| Electronegativite de pauling | 1.6 |
| Potentiel standar (V) | 0.763 |
| Temperature de fusion (°C) | 1083 |
| Temperature d'ebullition (°C) | 2595 |

I.5.2.3 Concentration dans les eaux naturelles

L'organisation mondiale de la santé (2004) limites de quantité du Zinc dans les eaux de consommation humaine doit être inférieure ou égale à 5 milligramme par litre (mg/l).

L'eau qui contient du zinc à des concentrations supérieures à 5 mg /l généralement une apparence laiteuse (opalescente), produit une pellicule grasseuse quand elle est bouillie, et

possède un goût piquant désagréable. il se peut également que ce type d'eau laisse de résidus blanchâtres sur les tuyaux et raccordes. (www.gov.ns.ca/nse/water/waterlabs.asp).

I.5.2.4 Effets sur la santé humaine

Le Zinc est une substance très commune et qui présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le zinc est un élément essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution de la sensation de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances. Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, provoquer des problèmes de santé importants comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des troubles respiratoires (**Klevay, 1980**).

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait (**Campbell et Mills, 1979**).

I.5.3 Le chrome

Le chrome est un élément chimique de symbole (Cr). Il est présent à l'état naturel dans les minerais, le sol et les plantes. Le chrome a été découvert en 1797 par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin. Le nom dérive du nom grec chroma qui signifie couleur. Leur nom a été attribué à cause de la grande diversité de couleurs des composés du chrome, très répandus dans la nature, c'est le 21^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre 0,035%.

I.5.3.1 Source

I.5.3.1.1 Origine naturelle

Le chrome dans l'environnement peut avoir une origine naturelle (chromite FeCr_2O_4) ou provenir de l'activité humaine (métallurgie, tannage, industrie des colorants, incinération...), laquelle constitue l'apport majoritaire dans notre société industrielle. L'altération et l'érosion des roches ainsi que, la précipitation de la pluie sont les sources considérables de libération du chrome dans l'environnement et son acheminement vers les eaux de surface et les eaux souterraines (**Ramade, 2000**).

La concentration en chrome varie selon le type d'eau et sa localisation. Elle est comprise entre 0,1 et 0,6 $\mu\text{g/l}$ dans les eaux douces par exemple, dans les eaux de mer elle varie de 0,2 jusqu'à 50 $\mu\text{g/l}$ (**Bacha, 2011 et Calvet, 2003**).

I.5.3.1.2 Origine industrielle

La quantité du chrome introduite dans l'environnement sont liées pour l'essentiel à des émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production de ciment, le tannage...etc.

La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge des eaux usées de diverses industries. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens est fixé à 0,50 mg/l (**bacha, 2003**)

I.5.3.2 Propriétés du chrome

I.5.3.2.1 Propriétés physiques

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argente. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996 de densité 7,14. Son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642 °C Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI b), il existe sous plusieurs états d'oxydation; du Cr(0) de forme métallique jusqu'à Cr(VI) de forme anionique. Il est obtenu à partir du minerai par transformations successives en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre (**Bacha, 2011**).

I.5.3.2 Propriétés chimiques

Le chrome peut exister sous plusieurs formes chimiques avec des degrés d'oxydation s'étendant de 0 à +VI. D'après (Mckenzie, 1980), le Cr se trouve dans le sol sous deux formes: Cr (III) et Cr (VI). Le Cr (VI) est largement transformé en Cr (III) dans les sols et les sédiments (favorisé en conditions anaérobies et pH bas). Le Cr (III) est relativement immobile tandis que Cr (VI) serait mobile. Dans le milieu naturel, seuls les oxydes de Mn seraient capables d'oxyder le Cr (III) en Cr (VI). D'après Giller et al, (1998) le Cr est réputé comme présentant une très faible mobilité, qu'il ait une origine naturelle ou anthropique.

I.5.3.3 Concentration dans les eaux naturelles

Le chrome peut modifier le goût et l'odeur de l'eau de puits, mais pas généralement aux concentrations que l'on retrouve dans les nappes phréatiques. Selon le OMS (2004), la concentration maximale acceptable pour le chrome est de 0,05 milligramme par litre (mg/L) (Bacha, 2011).

I.5.3.4 Effet sur la santé humaine

La cancérogénité des composés du chrome a fait l'objet de recherche dans une vaste gamme de populations exposées en dehors ou en milieu de travail. Une relation entre l'exposition au chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et des reins a été constamment observée. Outre, ces propriétés cancérogènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, et irrite la peau et les yeux. (Emmanuel, 2004).

Le chrome contenu dans l'environnement (eau, air, sol) peut se retrouver dans la chaîne alimentaire et entraîner la contamination de l'homme. Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être: La dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et de fécondité.

En 1987, dans un village de Chine, la mortalité imputable au cancer du poumon et de l'estomac a révélé un nombre de décès élevé, dû à l'eau potable qui contenait des concentrations élevées en chrome hexavalent. Des infections respiratoires, comprenant des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et des saignements du nez, des bronchites et des diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalées chez des travailleurs exposés à des concentrations de chrome hexavalent (Benamane, 2011).

I.5.4 Le cadmium

Le cadmium (Cd) est un élément naturellement présent à l'état de traces dans l'écorce terrestre. Il est émis dans l'environnement par des activités humaines

Dans l'eau, le cadmium existe ou sous forme dissoute ou sous forme particulaire, absorbée sur les matières organiques et les sédiments. Chez le poisson, le cadmium s'accumule principalement dans les viscères (intestin, foie et rein) et très peu dans le muscle.

I.5.4.1.Source

Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombes atmosphériques. (**Garin et Simon, 2004**)

Le cadmium peut être présent dans l'eau naturelle par contact avec des roches et des minéraux dissous. Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet du Cadmium dans l'atmosphère.

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

Le Cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées (**Casas, 2005**).

Autres sources de cadmium dans l'eau naturelle:

- Extraction minière et fusion
- Utilisation de combustibles fossiles
- Utilisation d'engrais
- Boues d'épuration
- Corrosion de tuyaux galvanisés. (www.gov.ns.ca/nse/water/privatewells.asp).

Le cadmium est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

I.5.4.2. Propriétés du cadmium

I.5.4.2.1 Propriétés physiques

Le cadmium compte 14 isotopes radioactifs. Les isotopes 109 , 113m et 155m présentent les périodes les plus longues : 13 ans (462,6 jours), 14 ans et 44 jours respectivement. L'isotope radioactif ^{109}Cd est utilisé comme traceur isotopique et comme source d'irradiation pour l'analyse du plomb. La désintégration du ^{109}Cd (capture électronique) conduit à la formation de l'argent-109m (métastable) puis de l'argent-109. Le Cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures.

I.5.4.2.2. Propriétés chimiques

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Ces principales formes cristallines sont : Le greenockite et l'hawleyite (CdS), l'octavié (CdCO_3), le monte-pente (CdO) et la cadmosélite (CdSe). Le cadmium est un métal appartenant à la famille des métaux de transition, possède 8 isotopes naturels stables de masse atomique 106 (1,2 %), 108 (0,9 %), 110 (12,4 %), 111 (12,9 %), 112 (23,8 %), 113 (12,3 %), 114 (28,8 %) et 116 (7,7 %). Ses propriétés chimiques présentent beaucoup de similitudes avec celles du zinc. Il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin et s'utilise comme moyen de protection contre les neutrons thermiques. En solution, il se trouve principalement sous la forme de cation, à l'état d'oxydation +II (**Tricot, 1999**).

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus (**Garin et Simon 2004**)

I.5.4.3 Concentration dans les eaux naturelles

Dans l'eau, le cadmium n'a ni goût, ni odeur, ni couleur, et ne peut être détecté que par une analyse chimique. Selon le OMS (2004) la limite de la concentration maximale acceptable pour le cadmium est de **3µ gramme par litre (µ g/L)**, dans les eaux destinées à la consommation humaine.

I.5.4.4 Effets sur la santé humaine (<http://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>)

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées.

On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium.

D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Ceci peut même entraîner la mort.

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins. Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps.

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont:

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité
- Problèmes au système nerveux central
- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordre psychologique
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer

I.5.5 Le nickel

Le nickel (Ni) est un métal de transition, de couleur gris-blanc, qui possède les propriétés suivantes: malléabilité, ductilité et magnétisme (Techniques de l'ingénieur, 1996). Il se positionne au numéro 28 du tableau périodique des éléments chimiques (CNRC, 2012d). Les différents degrés d'oxydation que peut adopter ce métal s'étendent de $-I$ à $+VI$; la forme la plus importante en termes d'abondance est la divalente. Des composés solubles et insolubles de nickel sont présents dans l'environnement (Environnement Canada et Santé Canada, 1994c; INERIS, 2006). Quant à la solubilité de ces composés nickélicifères, celle-ci varie d'une forme à l'autre. Toutefois, la forme élémentaire Ni0 est insoluble dans l'eau (CCME, 1999e). Sa concentration dans la croûte terrestre varie entre 0,8 % et 0,9 (Jessie, 2013).

I.5.5.1.Source

Parallèlement aux métaux précités, la présence de nickel dans les différentes sphères de l'environnement est le résultat d'émissions naturelles et d'activités anthropiques (Environnement Canada et Santé Canada, 1994c). Les concentrations en provenance des sources anthropiques ont été estimées supérieures à celles qui émanent de sources naturelles (ATSDR, 2005a). Comme la plupart des mécanismes naturels d'émissions de métaux, l'érosion des sols, les éruptions volcaniques ainsi que les feux de forêt constituent des sources de rejets de nickel. L'érosion aérienne des sols et le soulèvement des embruns marins sont également des mécanismes qui augmentent le taux de nickel dans l'atmosphère et qui contribuent à la dispersion de ce métal (Environnement Canada et Santé Canada, 1994c).

Quant aux rejets associés aux activités humaines, ce sont la production d'acier et d'alliage contenant du nickel ainsi que la combustion de combustibles fossiles qui constituent les principales sources d'émission dans l'atmosphère (Environnement Canada et Santé Canada, 1994c; ATSDR, 2005a; INERIS, 2006).

Dans les eaux, les effluents, les lixiviats de sol et les dépôts atmosphériques sont les principales sources d'apport de particules de nickel dans ce milieu (Environnement Canada et Santé Canada, 1994c; ATSDR, 2005a). (Ménard, 2013)

I.5.5.2. Propriétés du nickel

I.5.5.2.1 Propriétés physiques (www.techniques-ingenieur.fr, Jessie, 2013)

Le nickel pur est un métal gris-blanc, brillant, dur à cassure fibreuse. Il est malléable (c'est-à-dire qu'il présente la propriété de pouvoir être facilement déformé par laminage), ductile (c'est-à-dire étirable en fils ou en barres, sans se rompre) et magnétique jusqu'à 353 °C environ. Ses principales caractéristiques physiques sont résumées ci-après

- masse volumique : 8 900 kg/m³ (soit 8,9 kg/dm³) ;
- dureté Brinell à l'état recuit : 85 environ, sous charge de 3 000 kg ;
- module d'Young à la température ordinaire : 21 000 daN/mm² (210 GPa) ;
- température de fusion : 1 454 °C ;
- capacité thermique massique entre 0 et 100 °C : 460 J · kg⁻¹ · K⁻¹ ;
- coefficient de dilatation linéique entre 0 et 300 °C : $= (1\,280 + 0,75 t + 0,003\,5 t^2) \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$
- conductivité thermique à la température ordinaire : 83,7 W · m⁻¹ K⁻¹ ;
- résistivité :
 - à 0 °C = 7 · 10⁻⁸ · m,
 - à 20 °C = 9,2 · 10⁻⁸ · m.

I.5.5.2.2 Propriétés chimiques (www.techniques-ingenieur.fr)

Le nickel est un corps simple qui occupe le numéro 28 dans la classification de Mendeleïev. Il se range avec le cobalt et le fer dans le groupe VIII (métaux de transition) de cette classification.

Sa masse atomique moyenne est de 58,69. Il possède plusieurs isotopes stables, dont les masses atomiques se situent entre 57,96 et 63,96. L'isotope le plus abondant est 58 Ni. Le nickel ne s'oxyde pas à froid, son affinité pour l'oxygène n'est pas très forte et apparaît inférieure à celles du fer et du cobalt. Il absorbe facilement l'hydrogène qui le rend fragile. Cette propriété est utilisée dans les réactions de catalyse d'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux à température inférieure à 300 °C ou de déshydrogénation au-dessus de 300 °C. Il fixe le soufre mieux que le fer et le cobalt, donnant un eutectique fusible, cause de fragilité au laminage et au forgeage.

Le nickel se volatilise dans un courant de monoxyde de carbone (CO), par exemple entre 40 °C et 60 °C à la pression atmosphérique ou à plus haute température sous pression, en formant le nickel tétra carbonyle Ni(CO)₄. Le nickel, ainsi que nombre de ses alliages tels les aciers

inoxydables, résiste à la corrosion par les halogènes, les acides et les bases. Cette propriété est utilisée dans les différents usages des alliages ainsi que dans les revêtements protecteurs par nickelage. Cependant, chauffé au rouge, le nickel se combine au chlore et se dissout dans les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique.

Enfin le nickel est divalent dans ses composés : c'est le cas par exemple de l'oxyde NiO gris-vert, du sulfure NiS noir et de certains sels dont les solutions aqueuses sont vertes.

I.5.5.4 Effet sur la santé humaine

Le nickel est un composé qui est présent dans l'environnement qu'à des concentrations très faibles.

L'homme peut être exposé au nickel en respirant, en buvant de l'eau, en consommant des aliments ou en fumant des cigarettes. Le contact de la peau avec des sols ou de l'eau contaminés par du nickel peut être une forme d'exposition au nickel. En petites quantités, le nickel est essentiel mais, quand l'absorption est trop importante il peut présenter un risque pour la santé.

L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences suivantes:

- Plus de risque de développer d'un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz.
- Embolies pulmonaires.
- Echec respiratoire.
- Echec de naissance.
- Asthme et bronchite chronique.
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux).
- Problèmes cardiaques (www.lennotech.fr/francais/data)

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons également marqué une description générale sur plusieurs métaux lourds. Dont lesquels, nous avons pu enregistrer que, la source principale de ces métaux peut être d'origine naturelle ou bien anthropique. L'industrie est responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus prise en sérieux par l'industrialisation. Dans ce chapitre, nous avons noté aussi les effets néfastes de ces métaux vis-à-vis de la santé humains tels qu'une irritation au nez, à la bouche et aux yeux. Il peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées, ainsi que des effets cancérogènes et même la mort.

Les prochains chapitres seront accentués sur une description générale sur le plomb et les différents procédés d'élimination des métaux lourds on insistant sur le plomb.

Sommaire chapitre II

Chapitre II : Plomb dans les eaux et se effet sur la sante humaine

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 29 |
| II.2. Généralités sur le Plomb | 29 |
| II.3 Origines de la pollution au plomb..... | 30 |
| II.3.1. Le plomb dans l'air..... | 31 |
| II.3.2. Le plomb dans les peintures..... | 31 |
| II.3.3. Plomb dans l'eau du robinet..... | 31 |
| II.3.4. Le plomb dans l'alimentation | 32 |
| II.3.5. Les sols et poussières | 33 |
| II.4. Propriétés du plomb | 34 |
| II.4.1. Propriétés physico-chimiques du plomb | 34 |
| II.4.2. Corrosion du plomb..... | 35 |
| II.4.3. Solubilité du plomb et des composés de plomb..... | 35 |
| II.5.Méthodes de dosage du plomb | 36 |
| II.5.1. Méthodes chimiques..... | 36 |
| II.5.1. 1. Gravimétrie | 36 |
| A) Principe | 36 |
| B) Les inconvénients | 36 |
| C) Les avantages | 36 |
| II.5.1.2. Colorimétrie visuelle | 37 |
| A) Principe de la méthode | 37 |
| II.5.2. Méthodes physico-chimiques..... | 37 |
| II.5.2.1. Potentiométrie..... | 37 |
| A) Les avantages des méthodes potentiométriques..... | 38 |
| B) Inconvénients des méthodes potentiométriques..... | 38 |
| II.5.2.2.Volt ampèremètre | 38 |
| A) Principe de fonctionnement | 38 |
| B) Les avantages des méthodes volt ampérométriques | 39 |
| C) Les inconvénients de ces méthodes..... | 39 |
| II.5.2.3. Colorimétrie : Spectrophotométrie..... | 39 |
| A) Principe | 39 |
| B) Les avantages | 40 |

| | |
|--|----|
| II.5.2.4. Chromatographie ionique | 40 |
| A) Les avantages | 41 |
| B) Les inconvénients..... | 41 |
| II.5.3. Spectrométrie atomique, d'absorption et ICP | 41 |
| II.5.3.1. Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques | 41 |
| A) Les avantages | 42 |
| II.5.3.2. FIA (Flow Injection Analysis)..... | 42 |
| A) Principe..... | 42 |
| B) Avantages pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| C) Inconvénients pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| II.5.3.2. FIA (Flow Injection Analysis)..... | 42 |
| A) Principe..... | 42 |
| B) Avantages pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| C) Inconvénients pour la spectrométrie d'absorption | 43 |
| II.5.3.3. ICP..... | 43 |
| A) Les avantages de l'ICP..... | 44 |
| II.6. Contamination des eaux potable par le plomb..... | 44 |
| II.7 Effet du plomb sur la santé humaine | 45 |
| II.8. Règlements et recommandations..... | 48 |
| II.9 Conclusion | 49 |

II.1 Introduction

Le plomb fait partie des Eléments en Traces Métalliques (ETM) non essentiels (Miquel, 2001; Turkmen et al., 2005). Il peut être bio-amplifié dans les systèmes biologiques devenant un potentiel contaminant pour les différents maillons trophiques (Amiard et al., 1987). Dans l'environnement, le plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules. Le flux le plus important de plomb à l'océan provient de l'atmosphère (Moreaux, 2006). Le plomb apparaît être moins toxique à concentration molaire égale que le cuivre, par la formation de complexes avec les hydroxydes ou les silicates dans le milieu (Florence, et al., 1988).

Le présent chapitre a pour but de donner une description générale sur le plomb. Dans ce cas, nous nous sommes intéressés également à ses origines, ses propriétés physico chimiques, Contamination des eaux potable par le plomb, effets toxiques sur la santé humaine. Les différentes méthodes permettant le dosage du plomb, ainsi que des recommandations ont été également soulevés dans le but de protéger l'homme et l'environnement.

II.2 Généralités sur le Plomb

Le plomb est un métal utilisé par l'homme depuis des millénaires. La production et l'utilisation du plomb ont augmenté de façon spectaculaire durant la Révolution Industrielle entraînant une libération intense de ce métal indestructible et son accumulation massive dans l'environnement (Pascal et Bruno, 2013)

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (galène). Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique (Caillère et Rautureau, 1982)

Le plomb existe sous forme métallique, inorganique et organique. Le plomb métallique est insoluble dans l'eau. Très malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau. De même, dans les alliages utilisés pour la

soudure de la tuyauterie. Le plomb prend une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb.

Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux du chlorure, du chromate, du nitrate, de l'oxyde, du phosphate et du sulfate (California Environmental Protection Agency, 1997).

Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$) et de plomb tétraéthyle ($\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans l'essence (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999).

Le Règlement sur la qualité de l'eau potable (Gouvernement du Québec, 2001) prévoit la mesure du plomb comme contaminant inorganique.

II.3 Origines de la pollution au plomb :

Les sources de plomb dans l'environnement peuvent être naturelles ou anthropogéniques. Le plomb est un élément naturel pouvant se retrouver dans tous les milieux environnementaux. Le niveau de plomb dans la croûte terrestre est d'environ 20 mg/kg (Nriagu, 1988). Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérusite (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Dans le minerai, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb (Garnier R, 2005).

De petites quantités de plomb atteignent l'environnement de surface par des processus naturels d'altération et des émissions volcaniques, donnant ainsi une exposition environnementale de base. Cependant, la présence abondante et répandue de plomb est en grande partie une conséquence de l'activité anthropique. Les sources naturelles (les émissions volcaniques, les sources biogéniques, feux de forêts sauvages, et les particules de sol transportées par le vent) combinées émettent 19 000 tonnes de plomb dans l'air chaque année (U.S.EPA 2006), alors que la quantité de plomb arrivant dans l'océan par les rejets provenant de sources naturelles dans les fleuves a été estimée à 17 000 tonnes.

Malgré les réductions importantes des concentrations dans l'environnement grâce aux mesures prises et des nouvelles politiques (interdiction des peintures au plomb et l'essence au plomb), l'exposition au plomb demeure un problème important de santé publique. En effet, plusieurs études ont souligné les effets sans seuil connu et les sources et voies d'exposition au

plomb sont multiples. Dans ce chapitre, nous aborderons les principales voies d'expositions, les différentes sources d'exposition répertoriées, ainsi que les populations ciblées.

La détérioration de la peinture au plomb, ainsi que les poussières et sols contaminés sont les principales sources d'exposition dans les pays développés pour les fortes plombémies.

Cependant, le plomb a été utilisé dans des milliers de produits, qui constituent autant de sources d'exposition potentielles (US.EPA 2006). Les sources alternatives ou dites inhabituelles n'étaient pas souvent prises en compte dans les enquêtes environnementales et peuvent constituer une importante source d'exposition. D'autant plus que les plombémies inférieures à 100 µg/L sont souvent le résultat d'une exposition multi-sources (**Bernard et McGeehin 2003**). Selon l'enquête réalisée en 2005 par l'InVS auprès des Ddass (Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales) et des SCHS (Service Communal d'Hygiène et de Santé), 7 % des cas d'intoxication déclarés en 2003 et 2004 étaient liés à des sources inhabituelles (**InVS 2006**).

Dans un autre registre, cette fois-ci concernant les pays en voie de développement, les sources d'expositions demeurent variées et concernent plus souvent des sources non résidentielles. Ainsi, des intoxications au plomb chez les enfants ayant pour cause l'exploitation minière (RFI 2011), ou encore le recyclage de batteries au plomb (OMS 2009) sont encore rapportées.

En Chine, les émissions industrielles continuent à être la source d'intoxications au plomb selon divers médias (**Chine-informations 2011**).

En Algérie, une étude réalisée à Alger a montré qu'en milieu urbain, les teneurs mesurées en plomb sont relativement élevées et dépassent la nouvelle norme européenne de 0,2 µg/m³. Les métaux de l'écorce terrestre (Fe, Mn, Cu) sont associés aux particules grossières (3-10µm) tandis que le plomb enrichit surtout les fines particules issues du trafic routier qui ont la capacité de pénétrer dans les alvéoles du poumon (**Bensaha, 2010**).

L'exposition au plomb est donc une problématique aux sources et aux conséquences diverses et complexes.

II.3.1 Le plomb dans l'air

Le plomb est présent dans l'air du fait des émissions industrielles (fonderies primaires et de recyclage, métallurgie, combustion du charbon, incinération des déchets ...), mais surtout en raison des échappements de véhicules à essence sans pot catalytique, qui utilisaient

encore jusqu'à très récemment de l'essence au plomb. La directive européenne du 13/10/98 proscrit, sauf dérogation, l'usage du plomb dans les carburants à compter du 1er janvier 2000. Cette mesure devrait conduire à une baisse accélérée des émissions de plomb dans l'atmosphère. La directive du 22/04/99 a fixé la valeur limite moyenne annuelle de plomb dans l'air à $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valeur qui était déjà respectée dans la majorité des villes, sauf influence directe de sources industrielles. En site éloigné de sources d'émission, les concentrations mesurées sont typiquement inférieures à $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

II.3.2 Le plomb dans les peintures

La céruse (hydroxycarbonate de plomb) a été couramment utilisée dans la fabrication des peintures et enduits au 19ème siècle et, malgré des textes réglementaires, jusqu'à la moitié du 20ème siècle. C'est pourquoi, il subsiste aujourd'hui des peintures au plomb dans les logements construits avant 1948 et, plus particulièrement, avant 1915 (**Rabito et al., 2007**).

Ces revêtements, souvent recouverts par d'autres depuis, peuvent se dégrader avec le temps, l'humidité (fuites, condensation du fait d'une mauvaise isolation et de défauts de ventilation) ou lors de travaux (ponçage par exemple) : les écailles et les poussières ainsi libérées sont alors sources d'intoxication.

II.3.3 Plomb dans l'eau du robinet

Les niveaux de plomb sont très faibles dans l'eau de source et dépassent très rarement $10 \mu\text{g}/\text{L}$ (**DGS 2003**). Actuellement, la valeur limite réglementaire, établie par la directive européenne du 5 décembre 1998, est de $25 \mu\text{g}/\text{L}$ et passera à $10 \mu\text{g}/\text{L}$ fin 2013. L'eau du robinet peut se retrouver contaminée à travers la corrosion des matériaux de plomberie contenant du plomb (**Levin 1986**). Le plomb étant quasi systématiquement absent dans les ressources et à la sortie des installations de production d'eau, l'origine principale de la contamination des réseaux de distribution d'eau provient des canalisations en plomb (branchements publics et réseaux

Le plomb peut également provenir d'autres matériaux présents dans les réseaux intérieurs de distribution d'eau (**InVS 2006**) :

- les soudures avec additions de plomb, utilisées auparavant pour l'assemblage des réseaux en cuivre, qui contiennent environ 60 % de plomb ;
- les alliages cuivreux (robinetterie, vannes...) et le laiton, qui peuvent contenir jusqu'à

5 à 6 % de plomb ;

- le zinc de galvanisation de l'acier galvanisé qui peut contenir 1 % de plomb ;
- certains PVC d'origine étrangère qui pouvaient autrefois contenir des stabilisants à base de sels de plomb (stéarate de plomb), notamment pour les pièces moulées.

On retrouve la tuyauterie en plomb surtout dans les anciens bâtiments.

La contamination en plomb est fonction de la dissolution du plomb dans l'eau qui est elle-même fonction de plusieurs facteurs combinés (Clément et al., 2000; Seux et al., 1994) :

- des matériaux en place: nature des canalisations et tuyauteries (plomb, acier galvanisé,
- certains PVC, des raccords, des robinetteries et des brasures ;
- du temps de stagnation de l'eau dans les canalisations ;
- de la composition de l'eau et des caractéristiques physico-chimiques: une eau faiblement minéralisée, accélère la dissolution du plomb dans l'eau ;
- Aussi, le pH, l'alcalinité et la teneur en phosphates influencent significativement la teneur en plomb dans l'eau ;
- De la configuration de l'installation: la longueur, le diamètre, le débit et la température de l'eau des canalisations influent sur la teneur en plomb de l'eau destinée à la consommation humaine.

II.3.4 Le plomb dans l'alimentation

La contamination des aliments par le plomb est principalement due aux retombées de la pollution atmosphérique (industries, automobiles ...) et à la contamination des sols qui touchent en priorité les végétaux.

Cependant, depuis quelques années, on observe une baisse de la contamination des aliments par le plomb liée d'une part, à l'utilisation de l'essence sans plomb et d'autre part, à la réduction de l'utilisation des soudures au plomb dans l'industrie agroalimentaire.

II.3.5 Les sols et poussières

La dégradation des peintures anciennes conduit à la formation d'écailles et de poussières très riches en plomb, qui peut être facilement ingérées par les jeunes enfants. Sauf cas particuliers d'ingestion compulsive d'écailles de peinture (qui conduisent à des intoxications très élevées), un rôle dominant est attribué à la voie indirecte par les poussières

(InVS, 2006), la quantité de plomb dans la poussière du logement est ainsi mieux corrélée avec la plombémie de l'enfant que la quantité de plomb dans les peintures (CDC, 2002).

II.4 Propriétés du plomb

II.4.1 Propriétés physico-chimiques du plomb

Les principales données concernant les propriétés physico-chimiques du plomb et de ses dérivés proviennent des ouvrages de **Pascal, (1963)** et de **Baillar et coll, (1973)**.

Le plomb métal présente les caractéristiques suivantes (Tableau 10).

Tableau 10 : Principales propriétés physico-chimiques du plomb.

| | |
|----------------------------|--|
| Symbole | Pb |
| Numéro Atomique | 82 |
| Masse atomique | 207,2 g.mol ⁻¹ |
| Point de fusion | 327 °C |
| Point d'ébullition | 1740 °C |
| Densité | 11,35 |
| Configuration électronique | [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |
| Valence | 0, +2, +4 |
| Rayons ioniques | |
| Pb ²⁺ | 0,94 à 1,49 Å |
| Pb ⁴⁺ | 0,78 à 0,94 Å |

Le plomb est un métal gris bleuté qui se ternit à l'air. Il est mou, malléable, flexible, facile à laminier et à tréfiler. Le plomb a une faible conductivité électrique. Sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'absorption des rayonnements électromagnétiques, X et G. Il s'oxyde à la température ordinaire. En présence d'eau, d'air et de gaz carbonique, il se forme une couche protectrice d'oxycarbonate de plomb.

Le cation Pb²⁺ est un acide au sens de Lewis, c'est-à-dire qu'il est susceptible d'accepter un doublet d'électrons venant d'une base, pour former une liaison covalente. Mais c'est également une espèce chargée susceptible d'interactions électrostatiques avec des ions de signes contraires, pour former une liaison ionique (**Sposito, 1989**).

Dans le milieu naturel, le plomb peut être rencontré sous la forme de 4 isotopes stables: ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb et ²⁰⁸Pb dont les pourcentages d'abondance sont respectivement 1,48%, 23,6%, 22,6%, 52,3%. ²⁰⁴Pb est la forme non radiogénique et les 3 autres espèces font

partie des formes finales et stables du schéma de désintégration de l'uranium et du thorium. Il possède aussi deux isotopes radiogéniques, ^{210}Pb ($t^{1/2}=22$ ans) et ^{212}Pb ($t^{1/2}=10$ ans). Ils sont utilisés comme outil de datation mais également comme marqueurs d'origine du plomb (nature de la source) et traceurs de phénomènes environnementaux (transferts abiotiques et biotiques).

La signature isotopique est utilisée dans les matériaux environnementaux (sol, sédiment et plantes) pour différencier le plomb d'origine naturelle et celui issu de pollutions anthropiques. On peut par exemple différencier les pollutions au plomb liées à l'utilisation de l'essence ou à l'utilisation d'arséniate de plomb dans le domaine de l'agriculture (**BRGM, 2004**). Une étude de **Hernandez et al (2003)** sur différents types de sols français a permis de distinguer, dans les horizons de surface, des enrichissements issus de particules atmosphériques urbaines et des enrichissements directement liés à une contamination par l'essence.

Les applications de la mesure des rapports isotopiques du plomb sont nombreuses :

- caractérisation des différentes sources de pollution au plomb d'un sol, d'une eau ou de l'air ;
- quantification de la contribution relative des différentes sources de pollution identifiées ;
- suivi de l'impact de pollution des villes sur leur environnement proche et lointain.

II.4.2 Corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. Lorsque de l'eau et de l'oxygène sont tous les deux présents, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb ($\text{Pb}(\text{OH})_2$) (Cité dans la bibliographie de **Boulkrah, 2008**).

II.4.3 Solubilité du plomb et des composés de plomb (Greanga, 2004)

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20°C , et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S^{2-}), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

II.5 Méthodes de dosage du plomb (Benedetto, 1997)

II.5.1 Méthodes chimiques

II.5.1. 1. Gravimétrie

A) Principe

La méthode gravimétrique est une méthode ancienne, dont le principe est le suivant : On considère un échantillon liquide, dans lequel des ions du plomb sont en solution. On les fait précipiter, et après filtration, on récupère le précipité et on le pèse. Les constantes de précipitation des ions étant connues, on déduit de la masse du précipité la quantité du plomb (Pb^{2+}).

Cette méthode est bienfaisante parce qu'elle est simple, mais elle présente plusieurs inconvénients majeurs:

B) Les inconvénients

- Quand on veut doser des quantités de métaux lourds, on s'attend à ce qu'elles soient faibles ce qui implique de réaliser une excellente filtration et une pesée parfaite. Par exemple, il est impossible de mesurer des concentrations de l'ordre de 5 mg par litre.
- D'autre part, il faut que l'échantillon étudié ne soit pas trop complexe: la soude, par exemple, ne précipite pas spécifiquement les ions Pb^{2+} . Elle fait précipiter la plupart des métaux lourds, avec des constantes de précipitation différentes, qui plus est. On a donc un problème de spéciation.

C) Les avantages

Ce genre de méthodes chimiques a tout de même un aspect positif, si l'on se place d'un point de vue qualitatif, c'est à dire si l'on veut juste détecter la présence d'un métal lourd particulier. Les précipités sont en effet colorés, et ils permettent de caractériser certains ions. Un autre avantage de cette méthode est son coût peu élevé.

II.5.1.2 Colorimétrie visuelle

Nous venons de voir que des méthodes chimiques permettent d'obtenir des résultats qualitatifs sur la présence d'ions métalliques dans un liquide. En fait, concrètement, lorsque par exemple un cours d'eau subit une pollution importante, les équipes envoyées sur place utilisent en première approche des méthodes de colorimétrie.

A) Principe de la méthode

On utilise des bandelettes dont le principe est proche de celui du papier pH. Différentes substances sont placées sur le bout de la bandelette que l'on trempe dans l'échantillon (nécessairement liquide) que l'on souhaite étudier. On compare ensuite la couleur de la partie trempée dans le liquide avec une référence donnée par le fabricant de la bandelette, et on en déduit une concentration indicative en Pb^{2+} , par exemple.

II.5.2 Méthodes physico-chimiques

II.5.2.1 Potentiométrie

Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique à chaque ion.

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

Le potentiel de l'électrode de référence doit être connu et ne doit pas dépendre de la composition de la solution. Il doit aussi rester constant. Les électrodes de référence idéales doivent être réversibles, obéir à l'équation de Nernst, donner un potentiel constant au cours du temps et revenir au potentiel d'origine après avoir été utilisées. Mais de telles électrodes n'existent pas, les électrodes les plus utilisées sont les électrodes au calomel ou au chlorure d'argent.

Les électrodes de mesure utilisées pour l'analyse des métaux lourds sont des électrodes à membrane liquide ou plastique.

A) Les avantages des méthodes potentiométriques

Les méthodes potentiométriques ont de nombreux avantages : elles sont simples donc peu coûteuses. De plus, les appareils de mesure utilisant de telles méthodes sont en général portables. Ces méthodes sont également rapides, et peuvent donc être utilisées comme méthodes en ligne: une mesure demande en général quelques minutes pour être réalisée.

Un appareil est capable de mesurer plusieurs métaux lourds: il suffit de disposer d'électrodes de mesure adaptées à l'ion que l'on souhaite détecter. De plus, le choix de cette électrode dépend également de la rapidité et de la précision exigée, de la gamme de concentration, du type d'échantillon et du lieu de la mesure.

B) Inconvénients des méthodes potentiométriques

L'utilisation d'électrodes nécessite la réalisation d'un étalonnage. Il faut donc utiliser des solutions de concentrations connues. De plus, pour détecter la présence d'un métal lourd, il faut utiliser une électrode spécifique à chaque ion. Il faut donc connaître au préalable quels sont les ions susceptibles d'être présents dans la solution.

Il y a aussi un problème de spéciation : les méthodes potentiométriques ne permettent de doser que les métaux sous forme d'ions.

Enfin, les performances de cette technique sont parfois limitées par des interférences. Celles-ci peuvent être provoquées par des variations de pH ou de température par exemple, mais ces interférences sont en général peu importantes.

II.5.2.2 Voltampérométrie

A) Principe de fonctionnement

Les méthodes volt ampérométriques sont des méthodes électroniques fondées sur la mesure d'un courant en fonction d'un potentiel appliqué à l'échantillon sous des conditions spécifiques favorisant la polarisation.

La Volt ampèremètre est d'une très grande valeur pour l'identification et l'analyse d'oligo-éléments métalliques. Les recherches propres aux degrés d'oxydation des métaux et à la redissolution des métaux lourds sont impensables sans les méthodes volt ampérométriques.

De nombreux composés organiques peuvent également être déterminés par polarographie ou par Volt ampèremètre.

En général pour accroître la polarisation, les électrodes utilisées dans ces méthodes sont des microélectrodes de quelques millimètres carré au maximum. La variable potentiel d'excitation est transmis grâce à une cellule contenant une microélectrode. Il en résulte alors un courant de réponse. Plusieurs types de potentiels peuvent être émis : les potentiels peuvent varier en fonction du temps de façon linéaire, ou comme la somme d'une fonction carrée et d'une fonction linéaire, comme une fonction carrée croissante ou bien encore de façon triangulaire.

B) Les avantages des méthodes voltampérométriques

Ces méthodes ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon. Cette méthode est très largement utilisée par les chimistes pour des études fondamentales d'oxydoréduction, d'adsorption, et de mécanismes transferts électroniques.

Depuis les années cinquante ces méthodes analytiques sont largement supplantées par les méthodes spectrométriques (où le traitement numérique est plus efficace) mais les méthodes voltampérométriques restent pratiques pour la recherche de la présence de certaines molécules.

C) Les inconvénients de ces méthodes

Ces méthodes nécessitent un dosage et une pesée précise des échantillons.

Les microélectrodes sont assez fragiles et nécessitent un maniement attentif.

II.5.2.3 Colorimétrie : Spectrophotométrie

A) Principe

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en termes d'interférences spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable dans l'industrie pour des mesures précises et fiables. Il a donc fallu améliorer le processus : lampes xenon-flash, réseaux holographiques à champ plan, etc., mais surtout un traitement multivariable des données (chimiométrie).

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Absorbance} = \log(I^{\circ}/I)$$

Où I° est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et I celle en sortie d'échantillon.

B) Les avantages

- Technique simple et robuste.
- Rapidité : 20 spectres par seconde.
- Auto surveillance de l'analyseur : contrôle permanent des paramètres qui peuvent influencer la mesure.
- Invalidation des résultats erronés.
- Mesure en ligne, possibilité de doser plusieurs métaux simultanément.

II.5.2.4 Chromatographie ionique

Cette technique, due à trois scientifiques américains (Small, Stevens et Bauman, 1975). Aujourd'hui, cette désignation regroupe toutes les méthodes de **dosage d'ions par chromatographie en phase liquide**, et ce quel que soit le mode de séparation et de détection.

La résine échangeuse de cations, le plus souvent constituée d'un polymère organique ayant des sites benzéniques sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels d'acide sulfonique ($-\text{SO}_3^-$).

La résine échangeuse d'anions, en général fondée sur le même principe que la résine échangeuse de cations, mais ce sont d'autres groupements fonctionnels (ammonium quaternaire) qui sont utilisés. Une autre technique consiste à greffer des polymères échangeurs d'ions sur des petites particules de silice poreuse.

La résine chélatrice échangeuse d'ions qui permet d'obtenir une très bonne sélectivité pour certains métaux.

Il existe maintenant de **nombreux détecteurs**.

- Le conductimètre est très utilisé car envisageable pour toutes les substances ioniques. Mais par contre il ne peut détecter la présence d'eau, de méthanol ou d'acide faible.
- Le spectrophotomètre UV-visible qui repose sur la loi de Beer- Lambert reliant l'absorbance à la concentration. Il est possible de faire des mesures directes, indirectes ou par détection d'un complexe coloré.
- Les détecteurs électrochimiques qui regroupent les détecteurs ampérométriques, colométriques et polarographiques. Ces détecteurs sont très sensibles et permettent des mesures dans une gamme très étendue. Par contre ils sont sensibles au pH, au débit et à l'oxygène dissous.

A) Les avantages

De ces méthodes sont : le nombre de cations et d'anions que l'on peut détecter, la fiabilité et la simplicité d'utilisation.

B) Les inconvénients

Il n'est possible de détecter qu'un nombre limité d'ions avec une configuration donnée. De plus la concentration d'ions à doser ne doit être ni excessive (saturation de la résine) ni être trop faible car l'ion pourrait être masqué par d'autres.

Il faut noter que la technique de l'électrophorèse capillaire (voir dossier SAM 96 sur la chromatographie ionique) permet de contourner ces deux inconvénients.

II.5.3 Spectrométrie atomique, d'absorption et ICP

II.5.3.1 Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques

La **spectrométrie par absorption** permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm). La méthode est **quantitative** et relative, il faut donc faire un étalonnage.

A) Les avantages

C'est une méthode très sélective (pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues), la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.

Limites de détection : Les concentrations doivent être à l'échelle de traces pour rester dans le domaine de Beer-Lambert, l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments en solution afin de choisir une source adaptée, et enfin les réglages préliminaires se fondent sur des paramètres pas toujours indépendants.

La **spectrométrie par émission** présente deux avantages majeurs face à l'absorption atomique :

- certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et avec moins d'interférences chimiques
- l'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans la spectrométrie d'émission. Ainsi, plusieurs éléments peuvent être dosés en même temps.

On peut donc rapidement gagner en temps et en argent avec cette méthode, même si, au départ, un spectromètre d'émission coûte plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique.

II.5.3.2 FIA (Flow Injection Analysis)

La FIA est associée à de très nombreux outils analytiques indépendamment de la cellule de mesure utilisée : colorimétrie, réfractométrie ou encore chromatographie.

A) Principe

Cette technique consiste en une injection de la solution à analyser dans le détecteur à l'aide d'un fluide porteur. On peut ainsi introduire de faibles quantités de solution de façon séquentielle et rapide. Le signal obtenu est en général un « pic », et l'intégration de l'aire du pic permet la corrélation avec la concentration des éléments ou des espèces détectées. Les traits essentiels de la FIA sont les suivants :

- un flux continu
- une injection directe
- une dispersion contrôlée de l'échantillon
- des temps d'opération reproductibles

B) Avantages pour la spectrométrie d'absorption

- La FIA est plus reproductible, l'échantillon injecté n'a plus besoin d'être dilué auparavant car la solution est partiellement dispersée dans le fluide porteur durant le transport, la préparation de l'échantillon est donc plus rapide,
- De petits volumes sont injectés : on évite les problèmes de saturation, la limite de dosage se trouve ainsi agrandie, et on consomme très peu de réactif(s),
- Le brûleur s'encrasse moins vite avec la FIA couplée à la spectrométrie d'absorption atomique, car le passage du fluide porteur évite la formation de dépôts.

C) Inconvénients pour la spectrométrie d'absorption

- L'analyse d'une solution demande un peu plus de temps que le dosage par la méthode conventionnelle : 10 à 30 sec contre 5 sec.
- Il faut au préalable étudier le fluide porteur en fonction de l'élément à doser.

II.5.3.3 ICP

Durant les deux dernières décades, à l'analyse élémentaire chimique par voie humide s'est progressivement substituée l'analyse physico-chimique. En fonction des impératifs de rapidité, de sensibilité et de précision, la spectrométrie d'émission par ICP (Inductively Coupled Plasma) est une technique qui s'est progressivement implantée et imposée dans les différents laboratoires d'analyse de contrôle industriel ou de recherche.

A) Les avantages de l'ICP

A l'heure actuelle, la méthode ICP analyse des échantillons aussi divers que l'eau, l'huile, le sang, les sols, les métaux, les ciments, les roches, les minerais, les céramiques, les engrais, les aliments, les végétaux, les poussières...

Cette nouvelle méthode présente des atouts majeurs qui la font désigner pour être la technique de base des 10 années à venir:

- analyse rapide et éventuellement simultanée permettant avec un seul instrument de réaliser plusieurs milliers de déterminations élémentaires par jour.
- très grande sensibilité. Pour la majorité des métaux, les limites de détection sont inférieures à 10 ppb ($\mu\text{g/L}$).
- Absence quasi totale de l'influence de la liaison chimique.
- Phénomène de saturation tout à fait exceptionnel et dynamique de réponse pouvant atteindre 106.
- Relative facilité d'utilisation et d'étalonnage

II.6 Contamination des eaux potable par le plomb

La teneur en plomb de l'eau potable est très variable. Parmi les facteurs qui influencent les niveaux de plomb dans l'eau, il y a les caractéristiques physico-chimiques de l'eau (pH, alcalinité, température, dureté, la quantité d'oxygène dissous et présence de chlore) (Churchill et al., 2000; Schock, 1990; Gardels et Sorg, 1989), l'âge de la tuyauterie, le temps de contact entre l'eau et les conduites de même que la longueur des canalisations (Schock, 1990). Le risque de contamination de l'eau par le plomb est plus important si l'eau est agressive ($\text{pH} < 7$ et alcalinité totale $< 30 \text{ mg/l}$ de CaCO_3), si elle séjourne longtemps à l'intérieur de la tuyauterie ou encore si la tuyauterie et les soudures contiennent du plomb et sont récentes (< 5 ans) (Lavoie et al., 1991). L'indice le plus utilisé qui permet d'évaluer le degré d'agressivité d'une eau est l'indice de Langelier. Il s'obtient de la différence entre le pH de l'eau distribuée et le pH de cette même eau pour qu'elle soit saturée en carbonate de calcium (CaCO_3). Si l'indice de Langelier est positif, l'eau est incrustante et fait précipiter le carbonate de calcium. En contrepartie, si l'indice de Langelier est négatif, l'eau est agressive et dissout le carbonate de calcium (Desjardins, 1988).

Lorsque la présence de plomb dans l'eau est attribuable aux soudures plomb/étain récentes et à la distribution d'une eau agressive, c'est l'eau de premier jet, soit l'eau qui a stagné dans les canalisations domestiques pendant quelques heures, qui contient les plus fortes concentrations de plomb. Après un écoulement de quelques minutes, les niveaux de plomb dans l'eau potable sont généralement réduits de façon significative (**Levallois et Menapace, 1993; Gardels et Sorg, 1989**). Par ailleurs, comme il y a formation d'une couche protectrice d'oxyde à l'intérieur des tuyaux après quelques années (**Santé Canada, 1999**), et que l'utilisation de soudures contenant plus de 0,2 % de plomb est désormais interdite, ce type de contamination ne devrait théoriquement plus exister. Si la contamination résulte de la présence d'entrées de service en plomb, le temps nécessaire pour effectuer une vidange complète de la tuyauterie sera beaucoup plus important. Même si ces conduites ont été installées il y a très longtemps, elles peuvent encore entraîner un risque de contamination de l'eau de consommation.

II.7 Effet du plomb sur la santé humaine

Plusieurs études épidémiologiques ont tenté de mettre en évidence la cancérogénicité du plomb chez les travailleurs exposés. Les résultats de ces études ont révélé une faible association entre l'exposition au plomb et l'incidence de certains cancers (principalement poumon et estomac) (**Steenland et Boffetta, 2000**). Pour ce qui est de l'exposition au plomb de la population en général, la seule étude réalisée à ce jour est celle de Jemal et ses collaborateurs et elle n'a pas observé d'augmentation du risque de mortalité par cancer pour une concentration médiane de plomb dans le sang de l'ordre de 13 µg/dl (0,62 µmol/l). Chez les rongeurs, l'incidence de tumeurs rénales a été associée à l'ingestion de fortes doses de sels de plomb (environ 50 mg/kg de poids corporel par jour) (**Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1999**). Compte tenu de l'ensemble de ces données, l'US EPA considère le plomb comme étant une substance probablement cancérigène pour l'humain (**United States Environmental Protection Agency, 1991**) alors que Santé Canada, tout comme le Centre international de Recherche sur le Cancer (IARC), le considèrent comme étant uniquement un cancérigène possible (**Centre international de Recherche sur le Cancer, 2002; Santé Canada, 1992**).

Le plomb présent dans l'eau potable peut causer un certain nombre de problèmes pour la santé. Les enfants, les nourrissons et les fœtus sont davantage concernés puisqu'ils absorbent mieux le plomb que les adultes. Le cerveau et le système nerveux d'un enfant sont également

plus sensibles aux effets du plomb. Les enfants exposés à des concentrations de plomb supérieures à 0,01 mg/L peuvent subir l'un des problèmes suivants :

- Dommages au cerveau et au système nerveux
- Troubles du comportement et d'apprentissage
- Retards dans le développement mental et physique
- Troubles de l'ouïe

Chez les adultes, les effets sont les suivants

- Augmentation de la tension artérielle
- Dommages aux reins
- Anémie
- Problèmes de digestion
- Troubles nerveux
- Perte de mémoire
- Douleurs dans les muscles et les articulations
- Fatigue
- Irritabilité
- Maux de tête

Seule l'ingestion de plomb pose un risque pour la santé en buvant, en cuisinant ou en se brossant les dents. L'eau de puits contenant des concentrations de plomb supérieures à 0,01 mg/L peut être utilisée sans danger pour le bain, se laver les mains et faire la vaisselle. La figure 1 présente les effets du plomb inorganique sur les enfants et les adultes.



Figure 1 : Effets du plomb inorganique sur les enfants et les adultes. Taux minimum où l'effet peut être observé (d'après Agency for toxic substance and disease registry, 1990).

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques (Fergusson, 1990; Plumlee et Ziegler, 2003). Les premiers produisent une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, ainsi que des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer le calcium dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies. La figure 2 présente dans (a) des dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante

comme celle de l'os cortical et dans (b) Œdème cérébral par empoisonnement au Pb (Cotran et al., 1990). Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire.

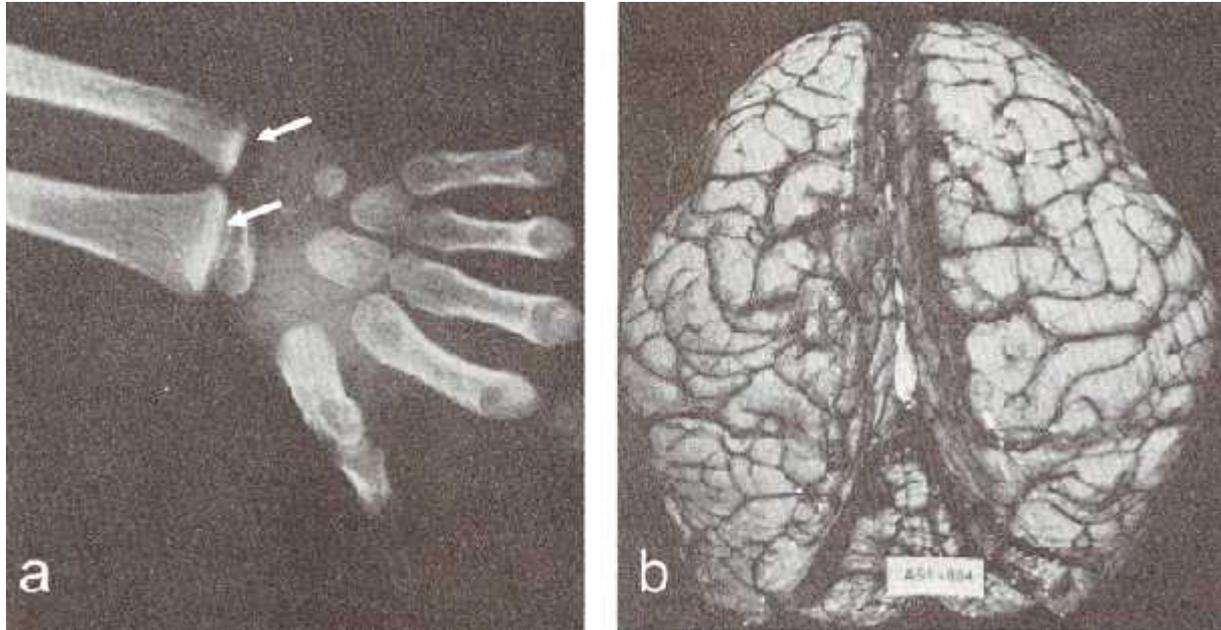


Figure 2 : (a) Dépôts de Pb dans l'épiphyse du poignet (fléchettes) qui produisent une opacité très importante comme celle de l'os cortical. (b) OEdème cérébral par empoisonnement au Pb.

Les circonvolutions se trouvent aplaties et élargies par rapport à un cerveau ordinaire (Cotran et al., 1990).

II.8 Règlements et recommandations

La teneur en plomb de l'eau potable est réglementée depuis 1972 par l'OMS, qui avait alors recommandé une valeur moyenne de 50 $\mu\text{g/l}$. Cette recommandation a été reprise par une directive européenne de 1980, sous forme de «concentration maximale admissible» CMA. En 1993, l'OMS a recommandé une valeur guide de 10 $\mu\text{g/l}$ pour le plomb dans les eaux d'alimentation. Cette valeur a été calculée en tenant compte du sous-groupe de population le plus sensible c'est à dire les nourrissons afin de protéger tous les autres groupes d'âge. Cette valeur a été reprise dans la directive européenne 98/83 du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, qui fixe l'objectif de 10 $\mu\text{g/l}$ à l'horizon 2013. Ce seuil peut être atteint en fixant les nouvelles exigences de qualité de l'eau d'alimentation, pour abaisser la concentration de plomb dans l'eau à 25 $\mu\text{g/l}$ au lieu de

50 µg/l actuellement. Les concentrations maximales admissibles pour le plomb selon les différentes réglementations sont regroupées dans le tableau 11.

Tableau 11: Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes réglementations (Kozaki et al., 2005)

| | Rejet des ICPE | Eau potable | Eau minérale |
|---------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|
| Plomb (µg/l) | 50 | 10-23 | 10 |

Signalant que les normes des rejets industriels en Algérie sont comme suit :

La concentration admissible à 0,5 mg/l pour les nouvelles installations et à 1 mg/l pour les anciennes installations (**Boulkrah, 2008**).

II.9 Conclusion

Le but de ce chapitre est de faire une description générale sur le plomb et ses effets sur la santé humaine. Différents propriétés physico chimiques ont été également notées. Différents technique de dosage du plomb a été également récit.

Notre recherche à montré que les sources d'exposition au plomb dans l'environnement peuvent être naturelles ou anthropogéniques. Notre recherche à bien montré que, Le plomb est toxique notamment pour le système nerveux, l'intoxication par le plomb ou saturnisme, peut être grave chez l'enfant et pour les femmes enceintes, même à des niveaux très faibles.

Sommaire chapitre III

Chapitre III : Différents procédés d'élimination des métaux lourds. Effet du procédé d'adsorption

| | |
|--|----|
| III.1 Introduction | 50 |
| III.2 Différents procédés d'élimination de métaux lourds | 50 |
| III.2.1 Procédés chimiques | 50 |
| III.2.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques | 50 |
| III.2.1.2 Procédés d'oxydation classique | 51 |
| III.2.1.3 Procédés d'oxydation avancée électrochimique..... | 51 |
| III.2.2 procédés physicochimiques | 51 |
| III.2.2.1 coagulation-floculation | 51 |
| III.2.2.2 Techniques membranaires | 52 |
| III.2.2.2.1 Osmose inverse | 52 |
| III.2.2.2.2 Electrodialyse | 53 |
| III.2.2.3 Echange d'ions | 53 |
| III.2.2.4. Flottation | 53 |
| III.2.2.5 Adsorption | 54 |
| III.2.2.5.1. Différents types d'adsorption | 54 |
| III.2.2.5.2.Nature du mode d'adsorption | 55 |
| III.2.2.5.3.Principaux facteurs influençant l'adsorption | 56 |
| III.2.2.5.4.Mécanismes d'adsorption | 56 |
| A) Les conditions d'équilibre | 56 |
| B) Isotherme de Langmuir | 58 |
| C) Isotherme d'adsorption de Freundlich | 60 |
| D) Autres modèles | 61 |
| III.2.2.5.5.Mise en œuvre des principaux adsorbants | 63 |
| III.3 Travaux réalisés pour élimination du plomb par adsorption..... | 63 |
| III.3.1.Travaux réalisés par Serpaud et al., (1994) | 63 |
| III.3.2. Travaux réalisés par Blais et al 2002 | 64 |
| III.3.3. Travaux réalisés par Reddad et al., (2002) | 66 |
| III.3.4. Travaux réalisés par Boulkrah (2008) | 66 |
| III.3.5. Travaux réalisés par brahima et al., (2011) | 67 |
| III.3.6. Travaux réalisés par Chouchane et al., (2011) | 68 |
| III. 4 Conclusion | 68 |

III.1 Introduction

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en métaux lourds sont développées au cours de ces dernières années.

Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide-liquide et l'adsorption. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eaux potables (Peternele et al., 1999).

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les différentes techniques d'élimination des métaux lourds tout en insistant sur le procédé d'adsorption dans l'élimination du plomb des eaux et quelques travaux qui ont été réalisés.

III.2 Différents procédés d'élimination de métaux lourds

III.2.1 Procédés chimiques

III.2.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques

C'est l'une des techniques d'épuration la plus couramment utilisée. Elle représente, en effet, 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds dissous (Budries, 1997). Le procédé le plus fréquent consiste à précipiter ces métaux sous forme d'hydroxydes à un pH de précipitation élevé par ajout des hydroxydes sous forme de NaOH , ou de Ca(OH)_2 , du carbonate sous forme de CaCO_3 , ou de NaHCO_3 , rarement sous forme de sulfures.

(Memento technique de l'eau, 1989).

Cette technique est limitée par la présence de complexants (cyanures, phosphates, ammoniacaux, EDTA, ...) qui inhibent la précipitation et en plus elle devient inefficace quand la concentration en métal est comprise entre 1 et 100 mg/l (Memento technique de l'eau, 1989).

Il existe également de précipitants organiques comme la TMT (trimercapto-s-triazine) (Azizi, 2012).

III.2.1.2 Procédés d'oxydation classique

Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en oeuvre relativement facile. Ces procédés utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Les procédés d'oxydation classique ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles et moins toxiques.

Enfin, les procédés d'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène sont utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (Crini et Badot, 2007).

III.2.1.3 Procédés d'oxydation avancée électrochimique

Ces procédés consistent à éliminer les ions métalliques sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu de réactifs chimiques. Elles ont l'avantage de récupérer les métaux piégés. Les coûts d'exploitation varient en fonction de la taille de l'installation, et la mise en oeuvre ne présente un intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2 g/L (Kongsricharoern et Polprasert, 1996).

III.2.2 procédés physicochimiques

III.2.2.1 coagulation-floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération.

Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires. Il implique le plus souvent la dispersion instantanée d'un sel métallique trivalent Al(III) ou

Fe(III) qui neutralise et déstabilise les particules colloïdales pour mener à la formation de floccs. (Khalifaoui ,2012)

En neutralisant totalement ou partiellement les charges négatives sur ces particules, les interactions de van der Waals se retrouvent prédominantes, ce qui permet une agrégation des matières fines en suspension, puis leur floculation.

De manière générale et en premier lieu, un agent coagulant est ajouté et l'eau contaminée est soumise à certaines conditions de brassage. Ensuite un flocculant est ajouté pour permettre aux agrégats déjà formés par le coagulant, de s'élargir. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floccs lors du traitement de filtration (Colin et al ., 2008).

III.2.2.2 Techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de concentration ou de pression. La séparation dépend de plusieurs paramètres tels que la taille moléculaire des composés, leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, ect.

Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'osmose inverse, l'ultrafiltration, la nanofiltration, l'électrodialyse, la dialyse, ect. Les cations métalliques ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration.

La nanofiltration permet d'obtenir de meilleurs rendements. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace. Il permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est réservé à la potabilisation. (Aziri, 2012).

III.2.2.2.1 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression.

C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires (**Bensaha, 2010**).

III.2.2.2 Electrolyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse, l'électrolyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface (**Bensaha, 2010**).

III.2.2.3 Echange d'ions

Les systèmes échangeurs d'ions sont constitués de résines possédant un squelette obtenu par polymérisation, plus un groupement actif capable d'échanger des ions mobiles avec d'autres ions de même signe. L'échange ionique est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge continue dans une solution, exemple un métal (cation), sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide.

Cependant, ce traitement est limité par la présence d'impuretés dissoutes et de matière organique ainsi que par les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds (**Diard, 1996**)

III.2.2.4 Flottation

La flottation a présentement trouvé des applications étendues dans le traitement des eaux usées. La flottation a été utilisée pour séparer les métaux lourds des rejets miniers en utilisant la fixation par bulle.

La flottation à air dissous, flottation ionique et précipitation-flottation sont les principaux procédés pour l'élimination d'ions métalliques de la solution (**Kadouche, 2013**).

Les technologies conventionnelles d'élimination des métaux lourds dans les effluents industriels telles que: la précipitation, l'échange d'ion, l'électrolyse, l'adsorption..., ont atteint leurs limites dans beaucoup de cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 mg/l (**Benaissa et al., 1994**). Le prix d'exploitation élevé, la complexité et la faible efficacité des procédés membranaires limitent leur utilisation dans l'élimination des métaux (**Budries et al., 1997**).

Dans ce cas, le procédé d'adsorption est apparu très efficace dans l'élimination des métaux avec des avantages plus importants que ceux des procédés cités antérieurement.

III.2.2.5 Adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsable de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides). La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption. L'adsorption peut être physique ou chimique.

III.2.2.5.1 Différents types d'adsorption

Selon la valeur et la nature de l'énergie de liaison adsorbant/adsorbât on distingue l'adsorption physique et l'adsorption chimique. Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau 12 (**Johnson et Sims 1993**).

Tableau 12 : Différences entre adsorption chimique et adsorption physique

| | Adsorption chimique | Adsorption physique |
|---|--|---|
| Nature des Interactions | Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbât) | Liaisons faibles (forces de Van der waals) |
| Quantité adsorbée | Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum) | Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés |
| Caractère de la surface | Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique | Plus au moins homogène |
| Caractéristique du phénomène | Spécifique | Non Spécifique |
| Chaleur d'adsorption | Ne dépasse pas 50kj / mol | De 100 à 1000kj / mol |
| Vitesse d'adsorption | Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation | Rapide sauf s'il y'a diffusion dans des micropores |
| Réversibilité du phénomène | Limitée | Très marquée |
| Mobilité des espèces adsorbées | Limitée | Très grande |
| Influence de l'élévation de la température | Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface | Diminue avec l'augmentation de la température |

III.2.2.5.2. Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes cités dans les travaux d'El Azzouzi, (1999) et Mekaoui, (2001) sont :

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène et liaison covalente.
- Liaison par transfert de charge.

III.2.2.5.3 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons (Mechrafi, 2002):

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées.
- La taille de ces molécules.
- La nature de leurs groupements fonctionnels.
- Leur pK_a .
- Leur solubilité.
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température).
- Le pH du milieu.

III.2.2.5.4. Mécanismes d'adsorption

A) Les conditions d'équilibre (Leclerc, 1995)

Il s'agit de décrire l'importance de la fixation du composé sur la surface de l'adsorbant. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes.

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la concentration d'un élément en solution à celle du même élément dans la phase solide. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisées comme modèle pour étudier l'adsorption de la matière organique des eaux de surface sur différents matériaux poreux.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure (Figure 3). Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique (Mechrafi, 2002).

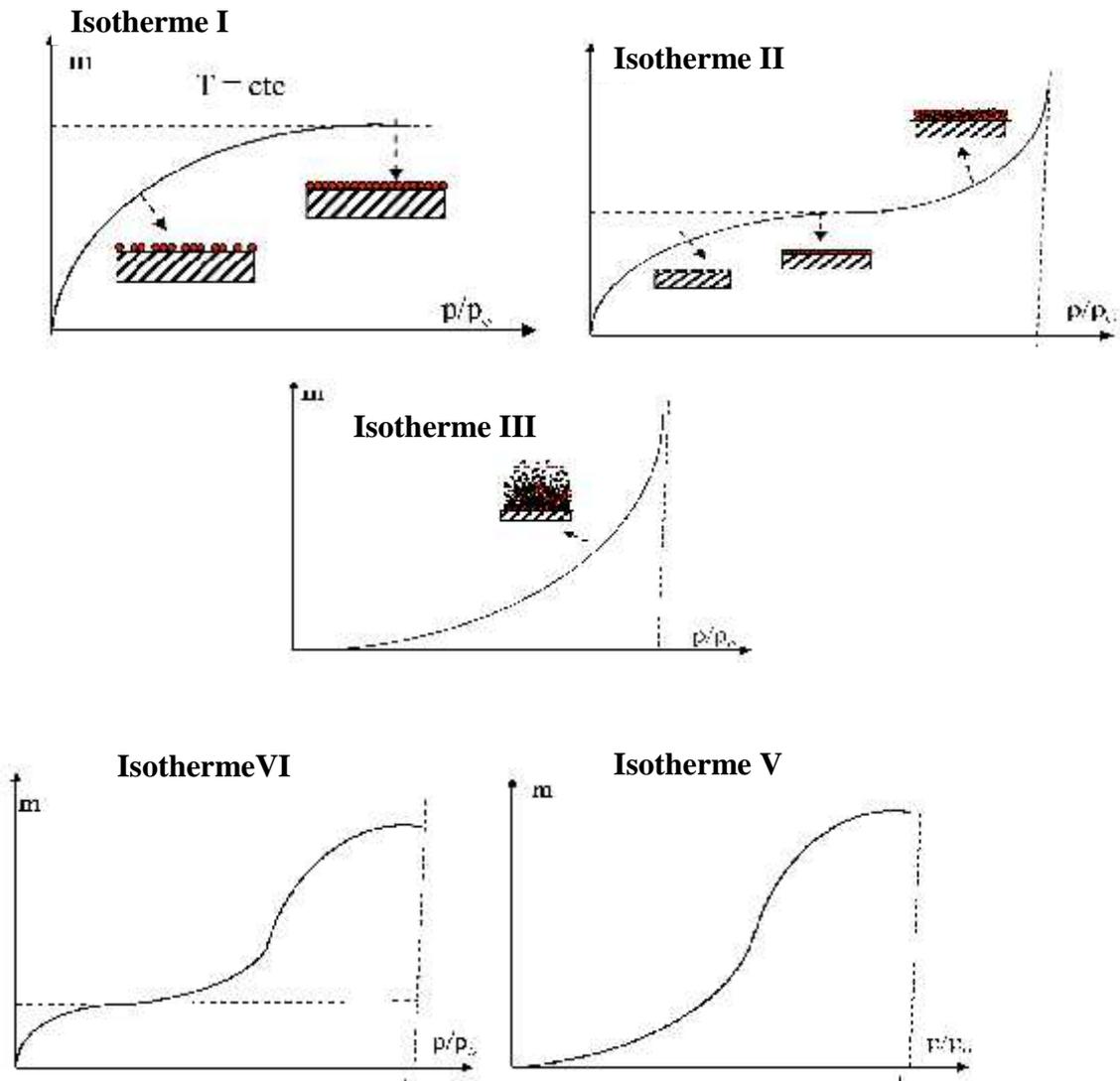


Figure 3: Classification des isothermes citées par (Cité par Mechrafi, 2002)

$x = P / P_0$;

P : pression à l'équilibre;

P_0 : pression de vapeur saturante;

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau adsorbant.

➤ **Les isothermes de type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

- **Les isothermes de type II**, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- **Les isothermes de type III**, Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- **Les isothermes de type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- **Les isothermes de type V** reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

B) Isotherme de Langmuir

Selon les travaux cités par Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 et Al Mardini,2008 ,le model d'adsorption décrit par *Langmuir* en 1918 est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'il peut être théoriquement appliqué à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits, pour le cas des gaz.

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (**Legube, 1996**) :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé.
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.

Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins, l'adsorption s'effectue suivant une couche mono-moléculaire (le nombre des molécules qui arrivent à la surface est égal au nombre de molécules qui quittent la surface).

L'isotherme de Langmuir a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme :

$$q = \frac{x}{m} = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

Où

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir (l/mg).

C_e : la concentration de soluté à l'équilibre (mg/l).

Pour obtenir les paramètres d'équilibre du modèle de Langmuir (q_m et b), on peut exploiter l'équation de Langmuir sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right)$$

La figure 4 présente l'allure d'une isotherme de Langmuir.

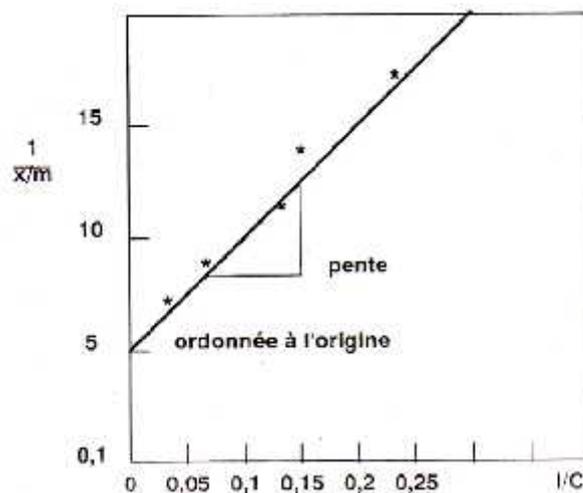


Figure 4: Allure d'une isotherme de Langmuir

C) Isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich (**Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909**) est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

Le modèle de Freundlich a été suffisamment représenté, il est défini par la relation suivante :

$$q = \frac{x}{m} = k \cdot C_e^{1/n}$$

$q = x/m$: quantité de soluté adsorbée (x) par unité de masse adsorbant (m) à l'équilibre

C_e : concentration de la substance restée en solution à l'équilibre.

K, n : constantes d'isothermes sont déterminées graphiquement après linéarisation de la relation le Freundlich sous forme logarithmique :

$$\text{Log} \left(\frac{x}{m} \right) = \text{Log}K + \frac{1}{n} \text{Log}C_e$$

La pente de la droite est la constante $1/n$ et l'ordonnée à l'origine $\text{Log} K$. La figure 5 montre l'allure d'une isotherme de Freundlich.

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (**Hamdaoui et Naffrechoux, 2007**) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C.

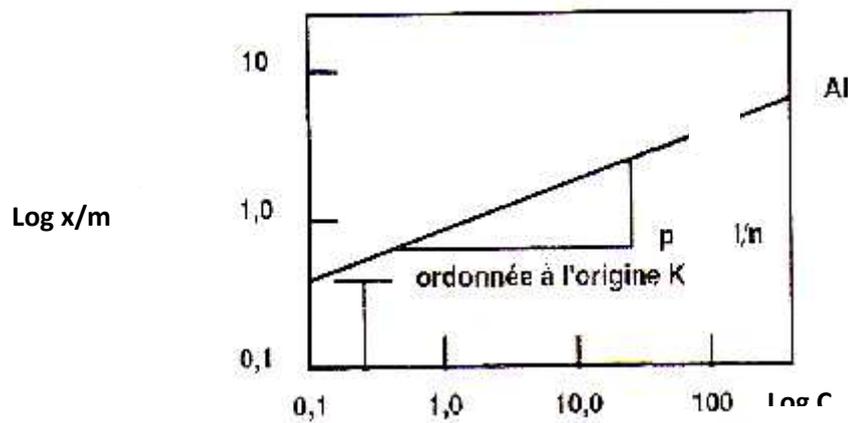


Figure 5: Allure d'une isotherme de Freundlich

D) Autres modèles

D'autres modèles cités dernièrement dans les travaux **d'Amimeur (2012)** sont avancées pour décrire les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide, ont été transposés pour l'étude d'adsorption en phase liquide. Ce sont les équations de Temkin (1941), Fowler et Guggenheim (1965), Hill (1946), De Boer (1953), Kiselev (1958) et celle d'Elovich et Larinov (1962), cette équation est compatible avec la fixation de plusieurs couches de solutés sur la surface de l'adsorbant.

L'ensemble de ces relations sont regroupées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Différents équations des isothermes employées dans des études

| Nom | Equation et Application | Cités dans les études de |
|----------------------|---|-------------------------------|
| Temkin | $\frac{q}{qm} = \theta = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(K_T C_e)$ Adsorption chimique | Hamdaoui et Naffrechoux, 2007 |
| Hill et De Boer | $K_1 C_e = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \theta}{RT}\right)$ Adsorption physique et chimique | |
| Fowler et Guggenheim | $K C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$ Adsorption physique et chimique | |
| Kiselev | $K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)}$ Adsorption physique et chimique | |
| Elovich | $\frac{q}{qm} = \theta = K_e \cdot C_e \exp\left(-\frac{q}{qm}\right)$ Adsorption physique et chimique (multicouche) | |

Nomenclature :

q : Capacité d'adsorption par unité de masse d'adsorbant (mg.mg⁻¹ ou mol.g⁻¹)

m : Concentration de l'adsorbant (gL⁻¹ ou mol.L⁻¹).

$\theta = \frac{q}{qm}$ Taux de recouvrement des sites des matériaux adsorbant.

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption Kj.mol⁻¹.

R = Constante des gaz parfait = 8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹

T, température absolue (en K)

KT, constante de Temkin (en L.mg⁻¹)

Ce : Concentration résiduelle du soluté en phase liquide (gL⁻¹ ou mol.L⁻¹).

Ke, constante d'Elovich (en L.mg⁻¹).

K : Constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (gL⁻¹ ou mol.L⁻¹),

K = K₁/K₂.

K₁ : Constante d'adsorption (L.mol⁻¹) d'Hill et De Boer, Kiselev.

K₂ : Constante d'interaction entre les molécules adsorbées (Kj. mol⁻¹) d'Hill et De Boer.

K_n : Constante de formation de complexe de molécule adsorbée (sans unité).

W : Energie d'interaction entre les molécules adsorbées (Kj. mol⁻¹) d'Hill et De Boer.

III.2.2.5.5 Mise en œuvre des principaux adsorbants

Il existe une grande variété de solides adsorbants, chacun possède des particularités aussi bien chimiques que structurelles. Ils peuvent être de nature carbonée ou inorganique. Il est important de dire que les adsorbants doivent avoir les qualités suivantes pour qu'ils soient efficaces, (Damien, 2002).

- une haute capacité d'adsorption.
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- une sélectivité élevée.
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- une grande inertie chimique.
- un prix peu élevé.

Parmi les adsorbants les plus utilisés outre que les charbons actifs en poudre ou en grains, nous citons :

- ❖ Les oxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$)
- ❖ Le gel de silice
- ❖ Les zéolites
- ❖ Les argiles et les matériaux argileux

III.3 Travaux réalisés pour élimination du plomb par adsorption

Plusieurs travaux et études ont été réalisés dans ce domaine.

III.3.1 Travaux réalisés par Serpaud et al., (1994)

Serpaud et al., durant l'année (1994) ont réalisés un travail sur le rôle du pH, de la température et la composition du sédiment sur l'adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau. Dans ce travail, ils ont prouvé que, cette adsorption est caractérisée par une fixation rapide (quelques jours), par laquelle 50% du métal sont adsorbée avant que l'équilibre ne soit atteint (1 – 5 jours). Cet équilibre est perturbé par des phases de désorption successives sauf dans le cas du plomb, le phénomène démontre la réversibilité des échanges mis en jeu. Elles aboutissent à un équilibre variable suivant le métal envisagé et la concentration de sédiments. Les pourcentages du métal adsorbé sont comme suit : Pb : 99 à 100% ; Zn : 80 à 90% , Cd : 75 à 85% , Cu : 70 à 80% .

Ces variations peuvent être attribuées aux différences d'énergie de liaisons site sédimentaire – Métal, quand évidemment les paramètres pH, température et force ionique sont

fixés. Le classement des métaux suivant leur potentiel d'adsorption, $Pb > Zn > Cd > Cu$ est confirmé aux plusieurs travaux. De même ont indique que, l'augmentation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates et par conséquent l'adsorption sur ces phases en suspension.

Serpaud et al., (1994) ont bien montré que les deux lois de Langmuir et de Freundlich décrits bien le phénomène d'adsorption et que les deux équations de ces deux lois conviennent parfaitement pour représenter les isothermes d'adsorption.

III.3.2 Travaux réalisés par Blais et al 2002

Blais et al, ont cherché à comparer l'efficacité de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb extrait par les sivage basique de chaux usée d'incinérateur des dechets municipaux. Les tests d'adsorptin effectués en fioles agitées ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- *Comparaison des adsorbants non traités :*

L'adsorption du Plomb à partir d'un lixiviat basique de chaux usées ($pH_i = 13,35$ et $P_{b_i} = 108\text{mg/l}$) en présence de 20g/l des différents adsorbants non traités après seulement 1heure indique que les concentration en Plomb sont très faibles dans le cas des solutions contenant les écorces.de pin gris (2,97mgPb/l), les écorces de cèdre (0,98mg.Pb/l) et les écailles de cacao(2,2 4mgPb/).

La tourbe de sphaigne et les écailles d'arachides se sont avérées moins efficaces avec les concentrations en Plomb en solution après 1'heure respectivement 12,2 et 33,1 mgPb/l.

Une précipitation du Plomb a été mesurée dans les fioles contrôlés lors de la première heure. avec une concentration de Plomb soluble de 92,4mgPb/l. Après 24.heures, la concentration du plomb en solution n'était que 33,4 mg Pb/L soit unrendement de précipitation de 69.0% qui est tout fois plus faible que ceux mesurés en présence de écorces de gris (98.1%) et dedecèdre (99.2%), des écailles de cacao (99.2%) et de la toube de sphaigne (96.5%) pour les écailles d'arachide, le rendement était plus faible(83.8%).

Une baisse notable du pH du lixiviat a été constatée lors de l'utilisation de tous les adsorbants avec un pH final entre 7.1 et 7.4 . la cinétique de la chute du pH est très variable selon l'adsorbant. Ainsi une réduction brusque du pH a été notée dans le cas des fioles contrôlés sans adsorbants ($pH_f = 9,45$) ce qui pourrai être attribué à la précipitation du Plomb sous forme

d'hydroxyde.

Dans le cas de l'utilisation des adsorbants, la chute de pH pourrait aussi être causée par le phénomène d'échange d'ions entre le Plomb et les protons H^+ .

En plus de l'échange avec les protons, le plomb peut aussi s'échanger avec d'autres métaux tels que calcium, magnésium et potassium présents naturellement dans les adsorbants. En ce qui concerne la nature des groupements fonctionnels impliqués dans les processus d'échange ionique, il est reconnu que les métaux peuvent se fixer sur les groupements carboxyles, hydroxyles, sulfates, phosphates et amines présents dans les matériaux carboxyles, hydroxyles, sulfates, phosphates et amines présents dans les matériaux cellulosiques.

- *Comparaison des adsorbants traités par l'acide*

Dans les mêmes conditions que précédemment ($pH_i = 13.35$, $[Pb]_i = 108 \text{ mg/l}$ et 20 g d'adsorbants /l) différents sorbants ayant subi un traitement à l'acide sulfurique 0.75M ont été étudiés.

Un enlèvement très rapide du Plomb a été mesuré. Ainsi après 1 heure les concentrations de Plomb en solution sont très faibles ($< 1.5 \text{ mgPb/l}$) pour tous les adsorbants à l'exception des écailles d'arachides (9.1 mgPb/l).

Après 24 heures les rendements d'enlèvement du Plomb sont excellents pour les écorces de pin gris (99.3%) et de cèdre (98.3%), des écailles de cacao (100%) et de la tourbe de sphaigne (98.3%). Un rendement plus faible était obtenu pour les écailles d'arachides (91.5%). Le traitement acide ne présente toute fois pas un grand intérêt pour une application à grande échelle considérant que des rendements comparables ont été obtenus, même après seulement 1 heure pour les écorces de pin gris, les écorces de cèdre et les écailles de cacao n'ayant subi aucun traitement

La variation du pH au cours du temps lors des tests d'adsorption avec les adsorbants traités à l'acide est similaire aux essais obtenus avec les adsorbants non traités.

III.3.3 Travaux réalisés par Reddad et al., (2002)

Reddad et al., ont valorisé les sous produits de l'industrie sucrière dans le traitement des effluents chargés en éléments métalliques.

Les études réalisées sur la pulpe de bêttrave ont permis de déduire que ce produit a une capacité d'adsorption intéressante vis-à-vis des ions métalliques (0.36 mmol/g pour le Pb(II) et 0.22 mmol/g pour le Cd(II)). Tous les cations métalliques se fixent très rapidement.

La pulpe de bêttrave est un polysaccharide naturel abondant dont les fonctions de surface (CES = 575 μ eq/g) développent des propriétés de fixation intéressantes vis à vis des ions métalliques.

III.3.4 Travaux réalise par Boulkrah (2008)

Boulkrah (2008) a fait une étude comparative de l'adsorption d'ion plomb sur charbon actif et la bentonite. L'adsorption des ions plomb II sur les deux échantillons commerciaux, la bentonite et le charbon actif en poudre, a été étudiée à fin de tester leurs capacités de rétention vis-à-vis de ce métal. En premier lieu, les deux solides ont été caractérisés par différentes méthodes. L'analyse granulométrique a montré que le diamètre moyen des particules est de 83 μ m pour la bentonite et 77 μ m pour le charbon actif en poudre. La bentonite et le charbon actif en poudre, présentent respectivement une densité apparente de 0,83g/l et de 0,26 g/l, une teneur en humidité de 1,23% et 0,61%, une porosité de 0,40 et 0,42, un pH de 10,25 et 7,26. Les deux solides adsorbent mieux pour des petites concentrations de polluant.

La cinétique de fixation des ions métalliques pour les deux adsorbants est très rapide. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 5 minutes.

L'étude de l'adsorption des ions Pb²⁺ par la bentonite et par le charbon actif en poudre, en mode statique réalisée sous différentes conditions opératoires et l'influence de quelques paramètres étudiés a permis de montrer que la quantité des ions métalliques adsorbés diminue quand la température augmente. Le phénomène d'adsorption est exothermique.

Pour des pH basique, la bentonite présente la plus forte capacité d'adsorption par rapport à celle du charbon actif. La force ionique favorise considérablement la rétention des ions Pb²⁺ par la bentonite que par le charbon actif et la vitesse d'agitation influe peu sur l'adsorption pour les deux adsorbants. La capacité d'adsorption Pb²⁺ sur la bentonite et sur le charbon actif en poudre diminue avec l'augmentation du rapport solide/ liquide.

La modélisation des isothermes d'adsorption a permis de déterminer la teneur de saturation des deux adsorbants qui est plus importante pour la bentonite que pour le charbon

actif. Les valeurs de $1/n$ caractérisant l'affinité du plomb pour la bentonite et pour le charbon actif sont inférieures à 1. Les valeurs du coefficient KF traduisant le pouvoir d'adsorption des deux adsorbants, sont plus importantes pour la bentonite que pour le charbon actif.

L'étude cinétique de l'adsorption des ions Pb^{2+} sur la bentonite et sur le charbon actif en poudre montre que le processus d'adsorption est rapide pour les deux adsorbants. La constante de diffusion du plomb de la bentonite est importante par rapport à celle du charbon actif.

En fin **Boukrah (2008)** a bien confirmé que d'adsorption du plomb (II) sur les deux matériaux ont montré que le rendement d'adsorption du plomb sur la bentonite est plus important que celui du charbon actif en poudre.

III.3.5 Travaux réalisés par brahima et al., (2011)

Brahima et al., (2011) ont fait une étude sur une argile locale du Burkina Faso à des fins de décontamination en Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cr^{3+} . Pour le plomb, ils ont montré que d'élimination de 0,048 mmol/l de Pb^{2+} par une argile Koro en fonction du pH atteint 96,59 % à pH 8,4. La formation du précipité d'hydroxyde de plomb $Pb(OH)_2$ est attendue à pH 8,7. A ce pH (8,7), plus de 96 % de l'ion plomb (II) est adsorbé par l'argile Koro. Ces chercheurs ont enregistré que, l'adsorption est le mécanisme d'élimination principal du plomb (II). La formation de complexes de surface interne est le mécanisme gouvernant l'adsorption selon la courbe de la figure 6 suivante.

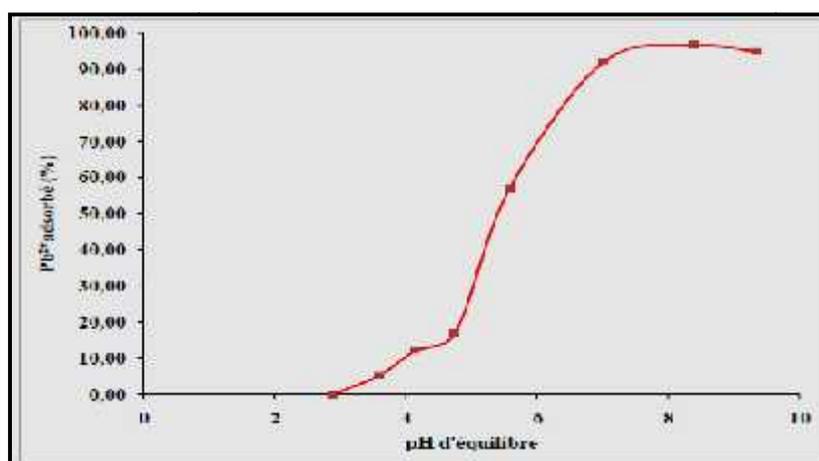


Figure 6 : Courbe d'adsorption du Pb^{2+} en fonction du pH d'équilibre

III.3.6 Travaux réalisés par Chouchane et al., (2011)

Chouchane et al., (2011) ont fait l'étude sur l'élimination du plomb par la sciure de bois. L'étude a permis de conclure que l'élimination du plomb en milieu aqueux par ce matériau est réalisable, où la quantité maximale du plomb fixée par gramme de sciure de bois est de 40,04 mg/g. L'équilibre est atteint après 10 minutes. Les conditions opératoires pour lesquelles la sorption du plomb est maximale, sont représentées comme suit: un pH de 4,4, la température du milieu égale à 20 °C, la granulométrie comprise entre 80 - 100 µm et une surface activée par l'acide chlorhydrique de concentration 0,4 M.

Chouchane et al., (2011), ont enregistré que la sorption du plomb par le sciure de bois est réalisée sur monocouches du fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir. Le phénomène de sorption suit une cinétique pseudo de premier ordre et le transport interne semble une étape contrôlant la vitesse du processus globale.

Leurs essais expérimentaux ont révélé aussi que la sorption du plomb en solution par la sciure de bois est un échange cationique, où les cations de base (calcium, magnésium) jouent un rôle très important.

L'étude thermodynamique a montré que ce procédé est spontané jusqu'à une température inférieure à 40 °C, exothermique et que la fixation du plomb sur la sciure de bois n'a pas d'effet sur la structure de la sciure de bois.

III. 4 Conclusion

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques d'élimination des métaux lourds. Effet du procédé d'adsorption sur l'élimination du plomb. Ce chapitre a pu indiquer que les techniques conventionnelles d'élimination des métaux lourds dans les effluents industriels telles que: la précipitation, l'échange d'ion, l'électrolyse, l'adsorption..., ont atteint leurs limites dans beaucoup de cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 mg/l. Tandis que, le procédé d'adsorption est apparu très efficace dans l'élimination du plomb. Des travaux qui ont été réalisés dans ce domaine de traitement ont été également enregistrés. Ils ont indiqué que le plomb peut être éliminé par adsorption sur plusieurs types de matériaux.

En fin, il est important de dire que dans ce chapitre la théorie du procédé d'adsorption est plus au moins inscrite.

Conclusion générale

L'objectif global de notre travail est de faire une synthèse bibliographique sur le comportement et le devenir des métaux lourds et en particulier le plomb dans l'environnement et dans les eaux, ainsi que d'exposer les effets néfastes de métaux considérés et du plomb sur la santé humaine. Au cours de cette étude, nous avons effectué un aperçu sur les procédés d'élimination du plomb, et en particulier le procédé d'adsorption, ainsi que les travaux qui ont été réalisés sur ce procédé.

Dans notre mémoire, nous avons indiqué que, les éléments métalliques tels que les métaux lourds sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables.

Les métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes. Leurs toxicités sont très variables et leurs impacts sur l'environnement sont très différents.

Après avoir indiqué les propriétés physico chimiques de chaque métal qui nous avons choisies à savoir le Cuivre, Zinc, le Cadmium, Chrome, Nickel et Plomb, nous pouvons dire que:

- Le cuivre est souvent présent dans les nappes phréatiques à l'état naturel, mais à des concentrations généralement très faibles. Les sources synthétiques de cuivre les plus courantes sont les engrais, les systèmes septiques, les parcs d'élevage pour les animaux, les déchets industriels et les déchets provenant de la transformation des aliments. Dans les maisons d'habitation, les tuyaux et les robinets sont souvent faits en cuivre. À des concentrations très élevées, le cuivre peut causer des nausées et de l'inconfort gastro intestinal. Dans la tuyauterie, le cuivre laisse en général des taches de couleur verte ou bleue. La présence de cuivre peut être détectée grâce à une analyse chimique. Selon les recommandations pour la qualité de l'eau, la concentration en cuivre doit être inférieure ou égale à 1 mg/L. Pour améliorer la qualité de l'eau potable, il est possible d'avoir recours, soit à un système de traitement, soit à d'autres sources d'eau potable.

- Le zinc est l'un des éléments les plus abondants dans la croûte terrestre. Il est présent dans l'air, le sol et l'eau et est présent dans tous les aliments. Le zinc en poudre est explosive et peut prendre feu s'il est stocké dans des endroits humides. Le zinc que l'on trouve dans l'eau souterraine vient le plus souvent de sources artificielles. Le zinc procure à l'eau un goût désagréable et une apparence laiteuse. La présence de zinc peut être détectée grâce à une analyse chimique. Dans les rejets, la concentration pour le zinc doit être inférieure ou égale à 5 mg/L. Pour améliorer la qualité de l'eau potable, il est possible d'avoir recours, soit à un système de traitement, soit à d'autres sources d'eau potable. Le zinc peut provoquer des problèmes de santé importants comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

- Le cadmium est un métal accumulé par l'homme provient des activités agricoles (apport d'engrais phosphatés riches en cadmium, épandage de boues résiduelles dans les zones maraîchères), mais aussi des activités industrielles (métallurgie du zinc, du plomb...) dans certaines régions (Nord...). Le transfert du cadmium présent dans le sol vers les plantes peut être rapide. Il peut pénétrer dans l'organisme par les voies respiratoires, au niveau de la cavité nasale mais surtout dans le tractus pulmonaire (bronches, alvéoles pulmonaires). Dans l'appareil respiratoire, les particules de cadmium sont capturées par des cellules phagocytaires (macrophages) et oxydées à l'état de cation divalent (Cd^{++}) qui peut ainsi passer dans le sang, se répartir dans l'organisme et entraîner des effets toxiques au niveau de différentes cibles (poumons, reins, os, prostate...). De ce fait, le cadmium métallique et ses composés divalents présentent des propriétés toxiques.

- Parallèlement au cuivre, zinc et cadmium, dans notre étude nous avons décrit même le chrome et le nickel. L'origine de ces deux métaux peuvent être naturelle ou/et anthropique. La présence dans les eaux de ces deux métaux peuvent provoquer :
Des infections respiratoires, comprenant des ulcérations nasales, la toux, des éternuements, des irritations et des saignements du nez, des bronchites et des diminutions de la fonction pulmonaire, ont été signalées chez des travailleurs exposés à des concentrations de chrome hexa valent. L'absorption de quantités trop importantes

de Nickel peut avoir les conséquences suivantes: Risque de développement d'un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz. Embolies pulmonaires. Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux) et des problèmes cardiaques.

En ce qui concerne le plomb qui a fait l'objet de notre recherche, il peut se présenter sous de nombreuses espèces chimiques, soit minérales comme le plomb élémentaire (Pb) soit sous forme ionisée cationique, l'espèce la plus courante étant le cation divalent (Pb^{2+}). D'autres états d'oxydation moins fréquents peuvent se rencontrer dans divers composés, en particulier le cation trivalent (Pb^{3+}) et le cation tétravalent (Pb^{4+}).

Les sources d'exposition au plomb sont multiples, habitat (peintures anciennes dégradées), eau (canalisations en plomb), aliments et air. Donc, le distributeur d'eau est responsable de la partie publique (sous voirie) du réseau de canalisations situées en amont du compteur. Tout ce qui se trouve après le compteur (réseau intérieur) est sous la responsabilité du (ou des) propriétaire(s).

Le plomb est toxique notamment pour le système nerveux, l'intoxication par le plomb ou saturnisme, peut être grave chez l'enfant (surtout de 6 mois à 6 ans) et pour les femmes enceintes. Même à des niveaux très faibles, une imprégnation saturnine chronique peut induire des effets à long terme.

Une conjonction de données indique qu'une exposition professionnelle au plomb et à ses composés inorganiques pourrait être associée à un risque accru de cancer bronchique et du rein. Il paraît donc logique de considérer ces composés comme cancérogènes pour l'homme. Il n'existe cependant aucune étude ayant examiné la relation entre une exposition au plomb dans la population générale et l'incidence de ces types de cancers.

Différents techniques de dosage du plomb ont été également récit dans notre mémoire, il s'agit des méthodes chimiques, physico chimiques et spectrométriques.

En fin, notre mémoire est clôturé par les différents procédés destinés à la dépollution des effluents chargés en métaux lourds. Parmi ces méthodes, nous avons cités les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, la coagulation floculation, ces procédés et mêmes d'autres cités dans la bibliographie ont atteint leurs limites dans beaucoup des cas surtout pour les faibles concentrations inférieures à 100 mg/l, ce qui limitent leurs utilisation dans l'élimination des

métaux lourds. Dans ce cas, le procédé d'adsorption est apparu très efficace dans l'élimination des métaux avec des avantages plus importants que ceux des procédés cités antérieurement.

Dans ce contexte, les différents travaux cités sur l'élimination du plomb ont bien prouvés que quel que soit les types des matériaux adsorbant qui ont été mis en service, le phénomène d'adsorption a enregistré des très bons rendements d'élimination du plomb.

Références bibliographiques

- **Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1999)**, Toxicological profile for lead, Accessible à: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>.
- **Amiard, J., Amiard, C., Berthet, B., et Metayer, C., (1987)**. Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non –essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. *J.Exp.mar.biol.Ecol.* 106: 73- 89.
- **Aziri, S., (2012)**, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants . mémoire de magister en chimie, universite de tizi ouzou, algérie .
- **Azzouzi, M. (1999)**, Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, Thèse de Doctorat d'état de l'Université de 41-Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.
- **Babakhouya, N., (2010)**. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. these de magister ,université boumerdas, algerie
- **Bacha, B., (2011)**, élaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent» mémoire de magister en chimie de l'environnement universite mouloud mammeri de tizi-ouzou .
- **Baillar, J., et Emeleus, H., (1973)**. Nyholm. trotsman-dickenson af. *Comprehensive inorganic chemistry*. Pergamon Press ed.
- **Bemmelen, J., (1888)**. Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermoögen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen*,35, 69–136.
- **Benaissa, H., Ozil, P., Caire, J., et Delachaume J., (1994)**, Essai de récupération du cuivre en solution sur un matériau biosorbant à l'état brut. Actes du 3ème colloque franco-Maghrébin de catalyse Rabat.
- **Benamane, S., (2011)**, récupération du chrome des rejets de bains de tannage par voie électrochimique, mémoire de magister en génie des procédés mHamed Bougara Boumerdès.
- **Benedett, M., (1997)**. Dossier sam les métaux lourds école nationale supérieure des mines de saint etienne.
- **Béney. C., Amuzu, T., Calamari, D., et Kaba, N., (1995)**. Etude des Métaux Lourds. Accessible à www.fao.org/docrep/005/v3640f/v3640f04.htm
- **Bensaha, S., (2010)**, la Décontamination des eaux usées sur un support naturel. Mémoire de magister en chimie, université Tlemcen, Algérie.

- **Bernard S., McGeehin M., (2003).** Prevalence of Blood Lead Levels 5 µg/dL Among US Children 1 to 5 Years of Age and Socioeconomic and Demographic Factors Associated With Blood of Lead Levels 5 to 10 µg/dL, Third National Health and Nutrition Examination Survey, 1988-1994. *Pediatrics* 112: 1308-1313.
- **Blais, J., Salvano, E., Hammy, F., et Mercier, G., (2002)** ; comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usée d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. eng. Sci.* 1 :265-273.
- **Bosinco, S., Roussy, J., et Guibal, E., (1996).** Interaction mechanisms between hexavalent chromium and cornocob. *Environ. Technol.* 17 : 55-62.
- **Boukrah, H., (2008),** étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister en chimie. Université de Skikda, Algérie
- **Brahima, S., Samuel, P., Boubie, G., et Lamine, Z., (2011),** Etude d'une argile locale du Burkina Faso à des fins de décontamination en Cu²⁺, Pb²⁺ et Cr³⁺, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 031 ; 49-59.
- **BRGM, (2004),** Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et des sols pollués. Rapport final, BRGM/RP-52881-FR.
- **Budries N,** Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Algérie.
- **Caillère, S., et Rautureau, M., (1982).** "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p.
- **Calvet, R., (2003),** Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1: Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Edition Dunod. Paris, p87.
- **Campbell, C., Mills, B., et Tassier, A., (1979),** Toxicity of zinc to pregnant sheep. *Environ. Res.* 20:1.1979.
- **Casas, S., (2005),** Stelio. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de doctorat : Océanologie biologique, Environnement marin.
- **CDC. (2002).** Managing elevated blood lead levels among young children: recommendations from the advisory committee on childhood lead poisoning prevention. Centers for disease control and prevention. Atlanta, GA.
- **Centre international de recherche pour le cancer, (2002),** over all évaluations of cancérogénécité to humain.

- **Chine-informations (2011).** chine-deux-entreprises-suspendent-leur-production-suite-a-intoxication-au-plomb.Accessible:http://www.chine-informations.com/actualite/chine-deux-entreprises-suspendent-leur-production-suite-a-intoxication-au-plomb-de_34357.html
- **Chouchane, T., Chouchane, S., Balaska, A., et Samar, M., (2011),** Elimination du plomb en solution par la sciure de bois, Revue des Energies Renouvelables Vol. 14 N°4 (2011) 613 – 626.
- **Churchill, D. M., Mavinic, D. S., Neden, D. G. et MacQuarrie, D. M., (2000),** The effect of zinc orthophosphate and pHalkalinity adjustment on metal levels leached into drinking water, Can. J. Civ. Eng., 27, 33-43.
- **Clement, M., Seux, R., et Rabarot, S., (2000).** A practical model for estimating total lead intake from drinking water. Water research 34:1533-1542.
- **Colin, J., Kopittke, p., Kopittke, R., et Menzies, N., (2007).** Toxic effects of Pb²⁺ on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). Environmental Pollution, in press.
- **Cotran, R., Kumar, V., et Robbins, S., (1990).** Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- **Crini, G., et Badot, M., (2007),** Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, PUFC Press, Besançon, France..
- **Danel, V., (1997).** Intoxication par le plomb, physiopathologie, épidémiologie, diagnostic.
- **Desjardins, R., (1988),** Le traitement des eaux, Éditions de l'École polytechnique de Montréal, Montréal, 366 p.
- **DGS, (2003).** Réduire le plomb dans l'eau du robinet. Dossier de presse. Direction générale de la Santé. Paris.
- **Diard, L., (1996),** Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France.
- **Doyurum, S., et çelik, A., (2006),** Pb(II) and Cd removal from aqueous by olive cake. Journal of hazardous materials B138:22-28.
- **Emmanuel, E., (2004),** Evaluation des risques sanitaires et écotoxicologiques liés aux effluents hospitaliers, Thèse doctorat en Sciences et techniques du déchet. Institut national des sciences appliquées de Lyon, p302.
- **Fergusson, J.E., (1990).** The heavy elements:chemistry, environmental impact and health effets, 1.Pergamon Press, Oxford, 614 pp.

- **Fiset, F., et Tayagi, D., et Blais, F., (2002).** Cocoa Shells As Adsorbents.
- **Florence, T., et Lilley S., et Stauber J., (1988).** Skin absorption of lead. *Lancet*, 2: 157-158 For Metal Recovery from Acid Effluent, *Water Pollut. Res. J. Can.* 37(2) : 379-388.

Freundlich, H., (1909). Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft ,Leipzig, Germany.

- **Gardels, M., et Sorg, T., (1989),** A laboratory study of the leaching of lead from water faucets, *Journal of the American Water Works Association*, 81(7), 101-113
- **Garin, M., et Simon, O., (2004),** fiche radionucléide cadmium109 et environnement» direction de l'environnement et de l'intervention –service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes.
- **Garnier, R., (2005).** Toxicité du plomb et de ses dérivés. EMC - Toxicologie-Pathologie 2: 67-88.
- **Gras, A., et Arribet, G., (1966),** Initiation à la chimie moderne. Edition Eugène Belin, 1966.
- **Greanga, M., (2004),** Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable.
- **Hadoud, M., (2011),** Contribution à l'étude des éléments chimiques en traces dans les souterraines profondes de la wilaya de Biskra – cas du cuivre et zinc , mémoire de magister en hydraulique université Biskra ,Algérie
- **Hamdaoui, O., et Naffrechoux, E., (2007),** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, *J.Hazard.Mater.*
- **Hernandez, M., (2003).** Dynamique des éléments trace métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers français. Origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle. Thèse de doctorat de l'université Toulouse.
- **Hurlbut, J., et Klein, C., (1982),** Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564pp.
- **InVS. (2006).** Guide d'investigation environnementale des cas de saturnisme de l'enfant. Institut de Veille Sanitaire.
- **Jessie, M., (2013),** évaluation risques toxicologiques et ecotoxicologiques autour du lieu d'enfouissement technique à Saint-Nicéphore, maîtrise en environnement université de Sherbrooke.

- **Johnson, G., Kim, I., Kang, H., et Lee, E., (2003).** Investigation of heavy metal accumulation in *Polygonum thunbergii* for phytoextraction. *Environmental Pollution* 126: 235-243.
- **journal officiel,(1993),**Décret exécutif N°93 160V, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels .
- **Kadouche, S., (2013),** Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux, mémoire de doctorat en chimie, université tizi ouzou, algérie .
- **Khalfaoui, A., (2012),** étude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane .mémoire de doctorat, université Constantine, Algérie.
- **Klevay, L., (1980),** Interactions of copper and zinc in cardiovascular disease. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 355: 140.
- **Kongsricharoen, N., et Polprasert, C., (1996).**Chromium removal by a bipolar electro-chemical . Precipitation process. *Water science and technology* , 34,109-116.
- **Kozaki, T., Fujishima, N., Saito, S., et Ohashi, H., (2005).** Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite" *Engineering Geology* 81, 246-254.
- **Kumar, P., et Dara, S., (1980),** Removal of toxic heavy metal ions from waste waters using modified agricultural waste materials. *Prog. Water Technol.* 13 : 353-361.
- **Lafleur, C., Julien, F., Lynda, K., et Mourad, K., (2008),** évaluation d'un procédé de coagulation-floculation au chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles , rapport commandité par SODIM .
- **Lavoie, M., Levallois, P., Guerrier, P. et Viet, H., (1991),** Le plomb dans l'eau potable des garderies de la région de Québec, *Sciences et techniques de l'eau*, 24, 75-79.
- **Leclerc, V. (1995),** Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbons actifs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, n°d'ordre 28.
- **Legube, B. (1996),** Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable, Guide technique, Agence Loire. Bretagne, France.
- **Levallois, P., et Menapace, F., (1993),** Contamination par le plomb de l'eau de premier jet : le cas d'une eau modérément agressive, *Sciences et techniques de l'eau*, 26(3), 179-182
- **Levin, R., (1986).** Reducing Lead in Drinking Water: A Benefit Analysis. Washington, DC. US EPA.

- **Mahan, B. , (1987)**, Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A.
- **Mckenzie, R., (1980)**, The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. Aust, J. Soil. Res. 18 61-73.
- **Mechrafi, E. (2002)** , Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc
- **Mekaoui, M. (2001)**, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau; Thèse de Doctorat d'état de l'Université de Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat
- **Memento technique de l'eau. Neuvième édition Tome I, (1989).**
- **Miquel, G., (2001)** rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la sante.
- **Mirghffari, N., (1998)**, Décontamination des solutions contenant des métaux lourds par des déchets forestiers ou agricoles, Thèse de doctorat de l'INP. Lorraine, France .
- **Moreaux, S., (2006).** Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) dans la production des micro algues sur différents milieux de culture : Biodisponibilité- Bioaccumulation et impact physiologique. Thèse de Doctorat en biologie marine. Université de Nantes.257p
- **Nriagu, O., et Pacyna, J., (1988).** Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature 333: 134-139
- **Pascal, D., et Bruno, I., (2013).** Plomb et qualité de l'eau potable. conseil général de l'environnement et du développement durable. Rapport n° : 008435-01
- **Pascal, P., (1963)**, Nouveau traité de Chimie Minérale. Tome VIII, 3è fascicule, Masson et Cie,ed., Paris, FR.
- **Peternele, W., Winkler, H., Edgardo, A., et Gómez, P., (1999)**, Adsorption of Cd(II) and Pb (II) onto functionalized formic sugar cane bagasse .bioresource technology, 68,95-100.
- **Plumlee, G., et Ziegler, T., (2003).** The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.
- **Qingzhu L., Chai, L., Yang, Z., et Wang, Q., (2009)**, kinetics and thermodynamics of Pb(II) adsorption onto modified spen grain from aqueous solution , applied science 255:4298-4303.

- **Rabito, F., Iqbal, S., Shorter, C., Osman, P., Philips, P., et Langlois E., (2007).** The association between demolition activity and children's blood lead levels. *Environmental Research* 103: 345-351.
- **Ramade, F., (2000),** Dictionnaire encyclopédique des pollutions, Edition: science international, Paris, p834.
- **Randall, J., et Hautala, E., (1975).** Removal of heavy metal ions from waste solutions Y contact with agricultural by products. *Proc. Ind. Waste conf.* 30 : 412-422
- **Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y., et Cloirec, P., (2002),** valorisation d'un sous produit de l'industrie sucrière : mise en oeuvre sans un procédé de traitement d'eaux usées industrielle. Ecole des mines de Nantes, GEPEA UMR6144. 287p.
- **Santé Canada (1992),** Le plomb. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada-Dokumentation à l'appui, Accessible à : www.hcsc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/rqepdoc_appui/plomb.pdf,
- **Santé Canada, (1999).** Votre santé et vous Le plomb et la santé humaine, Accessible à www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/generale/votre_sante/plombhum.htm,
- **Schock, M., (1990),** Causes of temporal variability of lead in domestic plumbing systems, *Environmental Monitoring and Assessment*, 15, 59-82.
- **Serpaud, B., Shukryr, R., Casteignau, M., et Matejka, G., (1994).** Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment.
- **Seux, R., Clement, M., Grall, B., et Delangle, A., (1994).** Etude expérimentale des facteurs qui conditionnent le comportement de l'eau au contact des canalisations qui contiennent du plomb. *TSM Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural* 3.
- **Sposito, (1989).** The chemistry of soils. Oxford University Press, New York.
- **Steenland, K., et Boffetta, P., (2000),** Lead and cancer in humans: where are we now, *Am J Ind Med*, 38(3), 295-299.
- **Tricot, A., (1999).** Le cadmium. Encyclopédie Universalisa, France.
- **Turkmen, A., Turkmen, M., Tepe, Y., et Akyurt, I., (2005).** Heavy metals in three commercially valuable fish species from Iskenderun Bay, Northern East Mediterranean Sea, Turkey. Elsevier, *Food Chemistry*, 91: 167–172.
- **United States Environmental Protection Agency (1991),** Maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper; Final rule, In *Federal Register Part II (40 CFR Parts 141 and 142, June)*, p. 26460-26564.

- **Vertigo**, (2006). la revue en science de l'environnement, vol N°2.
- **www.Environment.ccip.fr**
- **www.gov.ns.ca/nse/water/privatewells.asp**
- **www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm**
- **www.techniques-ingenieur.fr**