

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université du 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

***DECONTAMINATION ELECTROCHIMIQUE D'UN
SOL POLLUE PAR LE CADMIUM***

Filière : Génie des Procédés
Option : Génie des Matériaux

Par
Salah MEDDAH

Devant le jury :

Abed Mohamed AFFOUNE	Pr. Univ 08 Mai 1945 Guelma	Président
Rachid DELMI	Pr. Univ Badji Mokhtar Annaba	Rapporteur
Sabir HAZOURLI	Pr. Univ Badji Mokhtar Annaba	Examineur
Yasmina LAHIOUIEL	D.r Univ 08 Mai 1945 Guelma n	Examineur

Année 2012

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier Dieu tout puissant qui m'a donné la force de continuer et de terminer ce travail.

Je tiens à remercier et j'exprime ma profonde gratitude et respect pour mon promoteur le professeur **DELMI Rachid** pour avoir dirigé ce travail, Je le suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a portée et pour la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de la réalisation de ce mémoire. Ses qualités humaines, ses conseils et sa gentillesse m'ont été d'un soutien inestimable pour mener à bien ce travail.

Tous mes remerciements à l'ensemble des membres du jury, merci donc à monsieur le professeur **Abed Mohamed AFFOUNE** d'avoir accepté de présider le jury, monsieur **HAZOURLI Sabir** et madame **LAHIOUEL Yasmina** pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier l'ensemble des enseignants qui ont participé à notre formation durant l'année théorique.

En fin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont toujours encouragée au cours de réalisation de ce mémoire.

Salah

ملخص

إن المصبات الصناعية المحملة بالمعادن الثقيلة تؤدي إلى تلوث الأراضي, و من بين هذه المعادن نجد الكاديوم الذي يعد محور العديد من البحوث, نظرا لدرجة سميته العالية بالنسبة للإنسان. حيث تقدر النسبة المسموح بها حوالي $0,05 \text{ mg/m}^3$. من بين الطرق المبتكرة تعد معالجة الأراضي باستعمال الهجرة الالكترونية للتخلص من الكاديوم طريقة تعد بالكثير.

هدف هذا العمل هو دراسة إمكانية التخلص من الكاديوم باستعمال الهجرة الالكترونية. كذلك تأثير بعض العوامل كفرق الكمون المطبق و درجة الحموضة و حجم جزيئات التربة على نجاعة الطريقة المستعملة. تمت هذه الدراسة على تربة من نوع كاولينية ملوثة بالكاديوم. النتائج المتحصل عليها أثبتت انه تحت الظروف المثالية تمت تنقية التربة بنسبة % 95.

الكلمات المفتاحية الهجرة الالكترونية, الكاديوم, الأراضي, تنقية, تلوث.

Résumé

Les déversements des effluents industriels chargés par les métaux lourds conduisent à la contamination des sols, parmi ces métaux lourds le cadmium est probablement l'élément le plus recherché, en raison de sa toxicité potentiellement élevée pour la santé humaine. La teneur admissible du cadmium dans le sol est de $0,05 \text{ mg/m}^3$. Parmi les alternatives possibles, la remédiation des sols par électromigration semble une technique prometteuse.

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'éliminer le cadmium par électromigration. L'influence de certains paramètres tels que le voltage appliqué, le pH et la granulométrie sur l'efficacité de la technique a été étudiée. L'étude a été réalisée sur un sol kaolinite dopé par du cadmium. Les résultats obtenus montrent que, sous les conditions opératoires optimales déterminées, il est possible dépolluer le sol contaminé à 95%.

Mots-clés : Electromigration, Cadmium, Sol, Décontamination, Pollution

Abstract

Discharges of the industrial effluents charged by heavy metals lead to the contamination of the grounds, among these heavy metals cadmium is probably the most required element, because of its potentially high toxicity for human health. The acceptable content of cadmium in the ground is of 0.05 mg/m^3 . Among the possible

alternatives, the remediation of the grounds by electromigration seems a promising technique.

The objective of this work is to study the possibility of eliminating cadmium by electromigration. The influence of certain parameters such as the voltage applied the pH and granulometry to the effectiveness of the technique at summer studied. The study was carried out on a ground kaolinite doped by cadmium. The results obtained show that, under the given optimal operating conditions, it is possible to purify contaminated ground with 95 %.

Key words: Electromigration, Cadmium, Ground, Decontamination, Pollution.

Sommaire

Introduction	1
 Chapitre I 	
I. Le sol	2
I.1. Constituants du sol.....	2
I.1.1. Phase gazeuse	3
I-1-2-Phase liquide.....	3
I.1.3. Phase solide	3
I.2. Minéraux argileux.....	4
I.2.1. Familles d'argile	4
I.2.1.1. La kaolinite	4
I.2.1.3. Les illites.....	5
I.2.1.2. Les montmorillonites	5
I.2.1.4. Les attapulgites.....	5
I.3. Les principales caractéristiques des argiles.....	6
I.3.1. Leur forme et surface spécifique.....	6
I.3.2. Leur capacité d'absorption d'eau et de gonflement.....	6
I.3.3. Leur capacité d'échange cationique.....	6
I.3.4. Leur variation de charge de surface.....	6
I.4. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds.....	7
I.4.1. Origine naturelle	7
I.4.2. Origine anthropique.....	8
II. Métaux lourds.....	9
II.1. Définition des métaux lourds	9
II.2. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds.....	9
II.2.1. La teneur en argile	10
II.2.2. Le pH	10
II.2.3. Le potentiel redox (Eh)	10
II.2.4. L'activité biologique	11

II.3. Phénomènes physico-chimique responsables de la rétention des métaux dans le sol	11
II.3.1. La précipitation/dissolution.....	11
II.3.2. Adsorption	12
II.3.2.1. L'adsorption physique.....	12
II.3.2.2. Adsorption chimique.....	12
II.3.3. Échange ionique	14
II.3.4. La bioaccumulation des métaux lourds.....	14
II.3.4.1. L'assimilation	15
II.3.4.2. La bioaccumulation par l'individu : La bioconcentration	15
II.3.4.3. La bioaccumulation entre individus : la bioamplification	15
II.4. Cadmium et ses composés.....	15
II.4.1. Utilisation	15
II.4.2. Propriétés physiques	16
II.4.3. Propriétés chimiques	17
II.4.4. Comportement dans les sols.....	18
II.5. Toxicité sur l'homme	20
II.6. Valeurs limites d'exposition.....	23

Chapitre II

II.1. Les membranes échangeuses d'ions	24
II.2. Différents types de membranes échangeuses d'ions.....	25
II.2.1. Les membranes homopolaires et homogènes	25
II.2.2. Les membranes homopolaires et hétérogènes.....	25
II.2.3. Les membranes hétéropolaires	25
II.3. Les principales caractéristiques physico-chimiques des MEI.....	26
II.3.1. Perméabilité sélective.....	26
II.3.2. Résistance électrique.....	26
II.3.3. Stabilités mécanique et dimensionnelle.....	27
II.3.4. Stabilité chimique.....	27
II.4. Quelques applications des MEI.....	27

II.5. Procédés électromembranaires.....	28
II.5.1. La membrane.....	28
II.5.2. Le champ électrique.....	28
II.5.3. Le débit.....	29
II.5.4. La configuration de la cellule.....	29
II.6. Equations de transport membranaire	29
II.7. Phénomènes limitant le transfert de matière.....	30
II.7.1. Le colmatage	30
II.7.2. Polarisation de concentration.....	32
II.8. L'électromigration.....	32

Chapitre III

III.1. Techniques de traitement des sols pollués.....	34
III.1.1. Les techniques physico-chimiques.....	34
III.1.1.1. L'isolement/immobilisation de la pollution	34
III.1.1.2. Les techniques de séparation physique ou chimique	34
III.1.2. Utilisation des organismes vivants pour la remédiation.....	36
III.1.2.1. La remédiation microbiologique	36
III.1.2.2. La phytoremédiation	37
III.1.3. Aspect Réglementaire et législatif Algérien.....	39
III.2. Dépollution des sols pollués par les métaux lourds	40
III.2.1. Technique physico-chimique.....	40
III.2.2. Bio remédiation.....	43
III.2.3. Technique base sur l'adsorption.....	44
III.2.4. Accumulation.....	45
III.2.5. Comportement du cadmium dans le sol.....	46

Chapitre IV

IV. Matériels et techniques expérimentales.....	48
IV. Matériels.....	48
IV.1.1. Produits et réactifs chimiques utilisées	48

IV.1.2. Présentation des membranes	48
IV.2. Échantillonnage du sol	48
IV.2.1. Le triage	49
IV.2.2. Séchage	49
IV.2.3. Le broyage	49
IV.2.4. Le tamisage	49
IV.3. Technique expérimentales	49
IV.3.1. Caractérisation de l'échantillon.....	49
IV.3.1.1 Fluorescence X.....	49
IV.3.1.1.1. Principe	49
IV.3.1.2. Analyse par diffraction DR-X	50
IV.3.1.3. Détermination de la matière organique	51
IV.3.1.4. le pH	52
IV.3.1.5. Conductivité électrique.....	53
IV.3.1.6. Calcaire	53
IV.4. Étude de l'extraction	53
IV.4.1. Dopage de la solution	53
IV.4.2. Détermination de la teneur initiale du cadmium dans le sol.....	54
IV.5. Paramètres analysés.....	54
IV.5.1. La tension appliquée	54
IV.5.2. Le pH de la solution du sol.....	54
IV.5.3. Géométrie du sol.....	55
IV.6. Montage expérimental.....	56
IV.6.1. Cellule électrocinétique	56
IV.6.2. Pompes.....	57
IV.6.3. Galvanostat.....	57
IV.6.4. Voltmètre	57
IV.6.5. Les réservoirs.....	58
IV.7.1. Description du montage de l'électrocinétique	58
IV.7.2. Principe de fonctionnement de l'électromigration	59
IV.8. Méthode de dosage	61

IV.8.1. Principe de la technique.....	61
IV.8.2. Appareillage.....	61
IV.8.3. Mode opératoire.....	61
IV.8.4. Préparation de la gamme étalon.....	62
IV.8.5. Condition de dosage de cadmium	62
IV.9. Expression des résultats	62
IV.9.1. Le taux d'extraction.....	62

Chapitre V

I. Caractérisation de l'échantillon.....	63
I.1 Paramètre physico-chimiques du sol	63
I.2. Composition chimique	63
I.2.1. Analyse élémentaire	63
I.1.2. l'Analyse par Diffraction des rayons X.....	64
I.3.Le séchage.....	64
I.4.Le broyage.....	65
I.5. Le tamisage	65
II. Influence de quelques paramètres physicochimiques sur l'élimination du cadmium	65
II.1. Influence du voltage appliqué.....	66
II.1.1. Evolution de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur.....	66
II.1.2. Taux d'élimination	67
II.1.3. le profil de concentration	68
II.1.4. Le flux	69
II.2. Influence du pH.....	71
II-2-1-évolution de la concentration dans le compartiment receveur	71
II-2-2-Taux d'élimination.....	72
II.2.3. Profil de concentration dans le sol.....	73
II.3. Influence de granulométrie du sol.....	73
II.3.1 Influence de la taille des grains sur l'adsorption.....	73
II.3.2 Influence de la taille des grains sur l'électromigration du cadmium	74

II.3.2.1. Evolution de la concentration dans le compartiment receveur.....	75
II.3.2.2.Taux d'élimination.....	75
II.3.2.3. Profil de concentration	76
Conclusion générale	78
Références bibliographiques.....	80
Annexe	85

Liste des figures

Figure	Titre	page
Figure I-1	Schéma d'une coupe dans le sol	2
Figure I-2	Structure de la kaolinite	4
Figure I-3	Structure des montmorillonites	5
Figure I-4	Structure des attapulgites	5
Figure I-5	Origine des métaux lourds dans le sol (d'après Robret et juste1999)	7
Figure I-6	Isothermes d'adsorption du cadmium dans deux sols de textures différentes et à Différents pH (Bradl, 2004).	20
Figure II-1	Vue schématique d'une membrane ionique	24
Figure II-2	Colmatage par formation de gâteau	31
Figure II-3	Colmatage par adsorption	31
Figure II-4	Colmatage par blocage des pores	31
Figure II-5	Colmatage par bouchage des pores	31
Figure II-6	Représentation schématique du transport de particules par électromigration	32
Figure II-7	force s'exerçant sue une particule chargée.	33
Figure IV-1	Assemblage de la cellule	57
Figure IV-2	Description du montage électrocinétique	58
Figure IV-3	Photo réelle du montage électrocinétique	59
Figure IV-4	Principe de l'électro extraction	59
Figure V-1	Spectre de diffraction des RX de l'échantillon à l'état brut	64
Figure V-2	Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment Releveur en fonction du temps	66
Figure V-3	Evolution du taux d'élimination en fonction du voltage	67
Figure V-4	Distribution du cadmium le long du compartiment central	68
Figure V-5	Variation de nombre de mole des ions Cd^{2+} dans le compartiment receveur en fonction du temps	69
Figure V-6	Variation de flux des ions Cd^{2+} en fonction de la tension appliquée	69
Figure V-7	Variation de nombre de transport des ions Cd^{2+} en fonction de la tension appliquée	70
Figure V-8	Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps	71

Figure V-9	Evolution du taux d'élimination en fonction du pH	72
Figure V-10	Distribution du cadmium le long du compartiment central	73
Figure V-11	Quantité adsorbée en fonction du diamètre	74
Figure V-12	Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps	75
Figure V-13	Evolution du taux d'élimination en fonction du diamètre	76
Figure V-14	Distribution du cadmium le long du compartiment central	76

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	page
Tableau I-1	Propriétés physicochimique du cadmium et ces composés	17
Tableau II-1	Groupe échangeurs d'ions	25
Tableau III-1	Résumé des différentes méthodes de dépollution de sol	38
Tableau IV-1	Les réactifs chimiques utilisés	48
Tableau IV-2	Propriétés essentielles des membranes AMX et CMV	48
Tableau IV-3	Classification des sols d'après leur teneur en matière organique.	52
Tableau IV- 4	La gamme de pH des sols.	52
Tableau IV-5	Echelle de salinité du sol (USSL, 1981).	53
Tableau IV-6	Paramètres étudiés	56
Tableau IV-7	Condition de dosage du cadmium	62
Tableau V-1	Paramètres physico-chimiques du sol	63
Tableau V-2	Composition chimique des échantillons en % massique	63
Tableau V-3	Fractionnements de l'échantillon	65

Introduction

Introduction

Les déversements des effluents industriels chargés par les métaux lourds conduisent à la contamination des sols, parmi ces métaux lourds le cadmium est probablement l'élément le plus recherché, en raison de sa toxicité potentiellement élevée pour la santé humaine. La teneur admissible du cadmium dans le sol est de $0,05 \text{ mg/m}^3$. Parmi les alternatives possibles, la remédiation des sols par électromigration semble une technique prometteuse

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité d'éliminer le cadmium par électromigration. L'influence de certains paramètres tels que le voltage appliqué, le pH et la granulométrie sur l'efficacité de la technique a été étudiée. L'étude a été réalisée sur un sol kaolinite dopé par du cadmium.

Notre travail de recherche comporte deux grandes parties, une théorique et l'autre expérimentale :

La partie théorique, est constituée de trois chapitres. Dans le premier chapitre, on présente des généralités sur le sol et les métaux lourds.

Dans le deuxième chapitre, on décrira les propriétés des membranes échangeuses d'ions et les procédés de séparation à membranes.

Dans le troisième chapitre, on donnera un aperçu sur les différents procédés qui sont utilisés dans la décontamination des sols, et une analyse bibliographique.

Le quatrième chapitre sera consacré à la caractérisation du sol, la description des méthodes de mesure des paramètres physico-chimiques et des méthodes de dosage des éléments étudiés.

Dans le cinquième chapitre on présentera les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I

I. Le sol

Le mot sol désigne des choses assez différentes selon le point de vue sous lequel on se place. Il peut s'agir, dans son acceptation la plus commune, de ce que nous avons sous les pieds, au sens le plus large. Pour le spécialiste en géologie, lui, définira le sol comme étant tout ce qui recouvre la roche-mère, objet principal de ses investigations. Enfin, il existe aussi une approche fonctionnelle qui décrit le sol à partir des interactions entre ses différents constituants, qu'ils soient inertes (eau, air, minéraux...) ou qu'il s'agisse d'êtres vivants, végétaux ou animaux.

Le sol est défini comme la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et d'organismes [1].

En raison de sa position d'interface dans l'environnement, il joue un rôle déterminant dans le devenir des polluants, notamment en ce qui concerne la qualité d'eaux superficielles et souterraines.

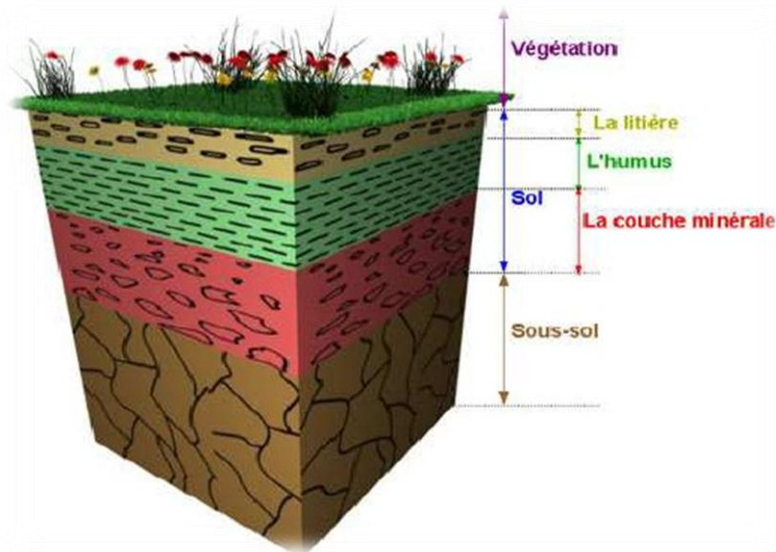


Figure I-1 : Schéma d'une coupe dans le sol

I.1. Constituants du sol

Le sol est un milieu poreux où se déroulent de nombreux processus physiques, chimiques, et biologiques. C'est un système constitué de trois phases : solide, liquide et gazeuse.

Un sol contient en moyenne 25 % d'air, 25 % d'eau, 45 % de composés minéraux et 5 % de composés organiques [2].

I.1.1. Phase gazeuse

La phase gazeuse du sol est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais à cause de l'activité biologique, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement sa composition qui dépend-elle même de la profondeur.

A la surface, l'oxygène et le dioxyde de carbone jouent un rôle important, le dioxyde de carbone à une influence significative sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates, l'oxygène assure les conditions aérobies qui ont comme une influence sur la mobilité des polluants dans le sol, dans les profondeurs les plus loin ou le taux d'oxygène et très faible les micros organisme produisent des gaz comme NO, NO₂, NH₃, CH₄ et H₂S [3].

Ces gaz sont présents dans le sol soit à l'état libre, soit dissous dans une solution.

I-1-2-Phase liquide

La phase liquide du sol est principalement constituée par l'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et des molécules organiques, et qui varie dans sa composition et sa mobilité, sa composition dépend essentiellement du milieu géologique avec lequel est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie et de l'eau de surface, la minéralisation des roches et plus effective en présence de dioxyde de carbone ou d'acides minéraux, cela permet par exemple la transformation des carbonates qui sont peu solubles en bicarbonates très solubles, dans ce cas l'eau s'enrichit de plusieurs cations comme Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ et anions HCO₃⁻, si elle est en contact avec la pyrite (FeS₂), la pyrite peut s'oxyder chimiquement ou biochimiquement en formant des concentrations en solution importantes en fer et en sulfate. Au cours du temps, tous les composants présents dans l'eau du sol peuvent subir des modifications qui sont le résultat des différentes réactions comme des échanges ioniques, les oxydations et les réductions chimique ou biologique.

Du point de vue la réactivité chimique et biologique, le pH de l'eau du sol est une des principales propriétés, il détermine l'acidité ou la basicité du sol. La valeur de pH fondamentalement donnée par l'équilibre des carbonates qui varie entre 5,5 et 7,5 [4].

I.1.3. Phase solide

La phase solide représente entre une demie et deux tiers du volume du sol. En général, 90% du solide est formé par des composants inorganiques, l'une des exceptions sont les sols tourbes qui contiennent plus de 50% de matière organique, les deux principaux

éléments composants les sols sont : l'oxygène et la silice, du point de vue minéralogique les constituants solides du sol peuvent être classés en deux groupes : les minéraux primaires et les minéraux secondaires.

Les minéraux primaires sont les silicates qui apparaissent dans les sols par désintégration physique des roches (minéraux sableux), les minéraux secondaires sont le résultat de l'altération des silicates primaires (minéraux argileux, oxyde et hydroxyde et les carbonates) [3].

La fraction organique est formée d'organisme vivant divers (racines, micropopulations, faune de sol) et de résidu organique à différent stade de leurs dégradations.

I.2. Minéraux argileux

En minéralogie, les argiles sont définies comme des roches composées principalement par les phyllosilicates d'aluminium, plus ou moins hydratés. Les argiles se présentent sur les formes de feuillets, de lattes et d'aiguilles, elles sont constituées de couches d'octaèdres « O » $\text{Al}(\text{OH})_6$ et de couches de tétraèdres « T » SiO_4 reliée par les atomes O et OH mis en commun, d'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles T/O (1 couche tétraédrique + 1 couche octaédrique) comme exemple la Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, et les argiles 2T/O (2 tétraédrique pour un octaédrique) comme exemple l'illite $\text{KAl}_4(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ [5].

I.2.1. Familles d'argile

I.2.1.1. La kaolinite : de formule de base $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la plus pauvre en silice et les feuillets sont à peu près fixer les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixés ni eau ni cation dans leurs intervalles, les possibilités de gonflements, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits [6].

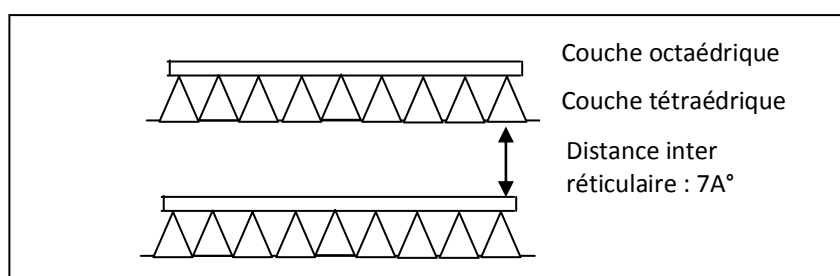


Figure I-2 : Structure de la kaolinite

I.2.1.2. Les montmorillonites de formule de base : $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite, l'absorption d'eau et fixation de cations sont donc très marquées, les feuillets étant plus espacés ils peuvent s'écarter plus ou moins (smectite) [6].

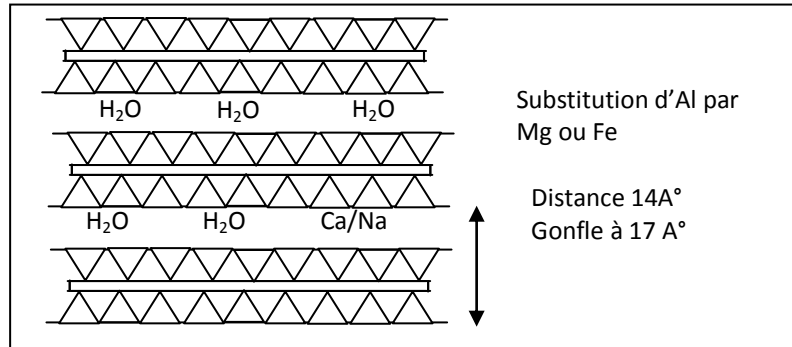


Figure I-3 : Structure des montmorillonites

I.2.1.3. Les illites de formule l'illite $\text{K Al}_4 (\text{Si, Al})_8 \text{O}_{20} (\text{OH})_4$ ce groupe comprend plusieurs types d'argiles, également riche en silice et à propriété intermédiaire entre celles des deux familles précédentes [6].

I.2.1.4. Les attapulgites sont caractérisées par une structure fibreuse ou en feuillets rubanés, elles sont souvent magnésiennes (chlorite $\text{Mg}_5 (\text{Al Si}_3 (\text{O, OH})_{10})$ [6].

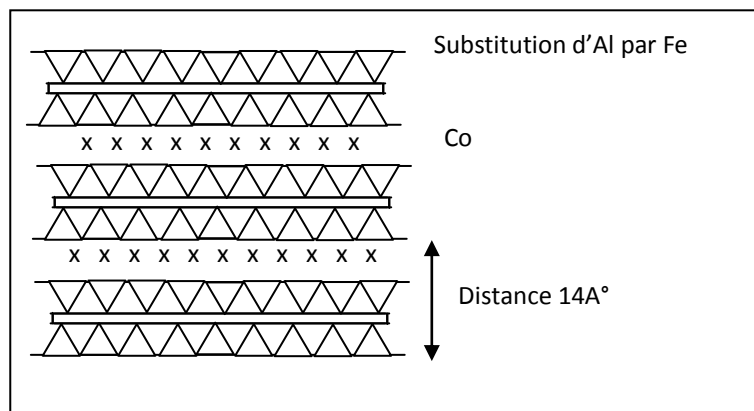


Figure I-4 : Structure des attapulgites

I.3. Les principales caractéristiques des argiles

I.3.1. Leur forme et surface spécifique

Les argiles ont grâce à leurs fine tailles, une grande surface spécifique par rapport aux volumes des particules. La surface spécifique peut varier de 15 m²/g pour la kaolinite à 800 m²/g pour la smectite [5].

I.3.2. Leur capacité d'absorption d'eau et de gonflement

Certaines argiles ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leurs structure (smectite), cette eau modifiant la dimension de la couche en provoquant son gonflement, l'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température de la pression de vapeur, plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau.

I.3.3. Leur capacité d'échange cationique

La réactivité des argiles dépend très fortement de la charge de la surface, qui peut être majoritairement soit fixe (illite), soit variable (kaolinite).

La charge de surface fixe ou structurelle est liée aux substitutions ioniques dans la structure, par exemple la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche de tétraèdre « T » ou la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ ou Fe²⁺ dans la couche d'octaèdre « O » provoque une charge négative.

I.3.4. Leur variation de charge de surface

Si la charge de surface est liée à l'absorption d'un ion sur la surface, elle varie selon le pH du milieu, on parle alors de charge de surface variable (smectite) [7].

Les surfaces avec charge variable à pH très acide se caractérisent par une charge positive et à pH basique par une charge négative.

Par exemple, la charge négative est compensée par les cations hydratés échangeables situés entre et sur la surface des feuillets d'argile, et c'est grâce à cette propriété que les échange cationique se déroulent [8].

I.4. Origine de la contamination des sols par les métaux lourds

Le problème principal avec les métaux lourds comme le plomb, le cadmium, le cuivre et le mercure est qu'ils ne peuvent pas être biodégradés, et donc persistent pendant de longues périodes dans des sols, leur présence dans les sols peut être naturelle ou anthropique Figure (I-5).

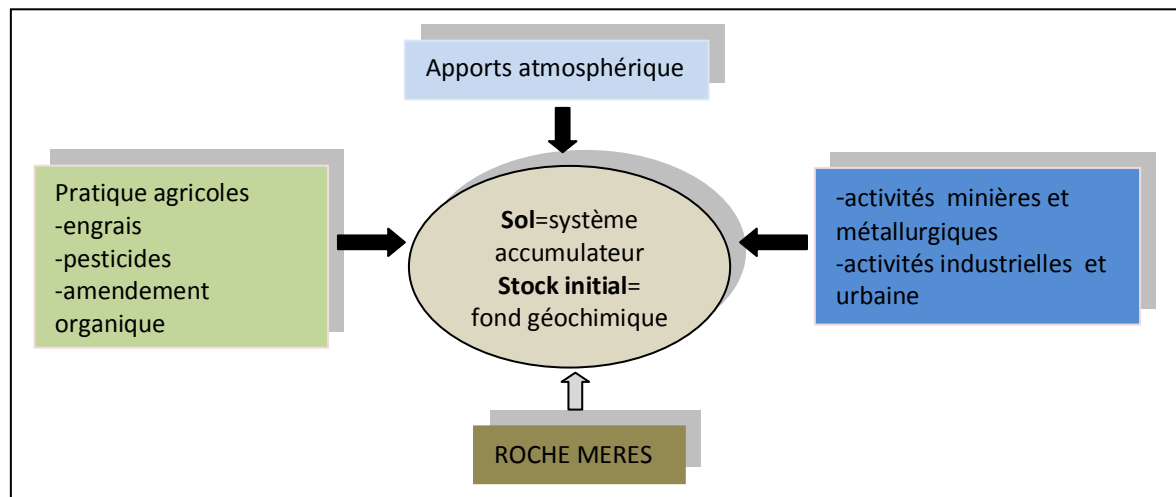


Figure I-5 : Origine des métaux lourds dans le sol (d'après Robret et juste1999)

I.4.1. Origine naturelle

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [9].

La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge, et ils peuvent être libérés pendant une de ces actions suivantes :

- Lors de l'exploitation des mines.
- Lors de l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments.
- Lors des éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines, on estime que les volcans libèrent en moyenne annuellement dans le monde près de 800 à 1,400 tonnes de cadmium.

I.4.2. Origine anthropique

Cependant, la source majeure de contamination est d'origine anthropique, au cours des décennies dernières, l'apport des métaux lourds au sol dans le monde s'est étendu, à l'heure actuelle on l'estime à 22000 tonnes de cadmium, 939000 t de cuivre, 783000 t de plomb, et 1350000 t de zinc [10].

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

- La pollution atmosphérique résulte des activités industrielles (rejets d'usine) et urbaines (gaz d'échappement, etc....), il faut distinguer les apports diffus aériens d'origine lointaine des apports massifs localisés d'origine proche, dans les apports diffus sont classés les poussières et aérosols provenant des chauffages ainsi que des moteurs d'automobiles, les apports massifs localisés résultent d'apports anthropiques accidentels liés aux activités industrielles sans protection efficace contre la dispersion dans l'environnement [11].
- Certaines pratiques agricoles sont à l'origine de l'introduction de métaux lourds dans le sol, les produits destinés à améliorer les propriétés physico-chimiques du sol sont souvent plus riches en métaux lourds que le sol lui-même par exemple les engrais, les composts et les boues de station d'épuration [12].
- La pollution industrielle provenant des usines de production de l'activité humaine tels que les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires), les produits chimiques divers (industries chimiques), les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) et la métallurgie [13].

Les déchets miniers et les terrils industriels sont une source particulièrement importante de pollution par le zinc, le plomb et le cadmium.

Le rôle des pratiques industrielles et agricoles dans la contamination des sols doit être pris en compte : cela concerne une grande partie du territoire, leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble [9].

II. Métaux lourds

II.1. Définition des métaux lourds

Les métaux lourds ont plusieurs définitions selon le domaine dans lequel ils sont étudiés, pour cela on distingue les définitions suivantes :

- D'un point de vue purement chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux [14].
- D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g.cm^3 [14].
- D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques :
 - ✚ Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [15], Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil.
 - ✚ Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule, c'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, « heavy metal », implique aussi une notion de toxicité, le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [16].

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et les environnements.

II.2. Mobilité et biodisponibilité des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux [17], dans le sol, les métaux lourds peuvent exister sous forme d'ion libre ou sous forme liée à des particules de sol, la biodisponibilité des métaux lourds varie en fonction de plusieurs facteurs du sol Parmi lesquels, la capacité d'échange de cation (CEC), le

pH, le potentiel redox (Eh), la teneur en phosphate disponible, la teneur en matière organique et les activités biologiques.

II.2.1. La teneur en argile

Les argiles, de par leurs propriétés physico-chimiques, jouent un rôle très important dans la disponibilité des métaux lourds [18], les chercheurs ont montré que les métaux lourds peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique [19].

En effet, la charge électro négative des argiles les rend aptes à contracter des liaisons électrostatiques avec toute entité chargée positivement, comme les cations métalliques, ces liaisons sont réversibles et les cations fixés sont échangeables, ils peuvent être remplacés par d'autres cations présents dans la phase aqueuse du sol, cette capacité d'échange de cation (CEC) exprimée en milliéquivalents pour 100 g est une caractéristique importante de chaque argile qui conditionne grandement la biodisponibilité d'un métal dans le sol.

II.2.2. Le pH

Le pH est un autre facteur important influençant la solubilité et la spéciation du métal et donc sa toxicité [17], quand le pH diminue d'une unité, la concentration des cations métalliques libres augmente d'environ un facteur deux dans la solution de sol et par conséquent améliore la phytoextraction [20], les organismes et les microorganismes eux-mêmes peuvent influencer la disponibilité des métaux lourds dans leur environnement proche par acidification locale lors d'une réaction métabolique ou par la production de composés complexant les métaux lourds [21].

II.2.3. Le potentiel redox (Eh)

Le potentiel redox (Eh) permet de caractériser les échanges d'électrons entre les espèces chimiques. Ainsi, les faibles valeurs d'Eh favorisent la dissolution des hydroxydes et entraînent une augmentation de la concentration des métaux associés avec des composants [23]. De plus, la modification du degré d'oxydation des ligands ou des éléments se liant avec le métal influence indirectement la solubilité des métaux lourds. Par exemple, en conditions réductrices, les sulfates sont réduits en sulfure qui piège volontiers les éléments métalliques tels que Pb, Cd, Zn [23].

Bien que l'influence des conditions oxydoréductrices du sol semble très importante au regard de la mobilité des éléments métalliques, il n'en demeure pas moins que ce facteur apparaît souvent comme secondaire par rapport au pH, en effet, pour un sol donné l'Eh varie en fonction inverse du pH, il augmente quand le pH diminue [23].

II.2.4. L'activité biologique

La compréhension globale des phénomènes biologiques jouant sur la solubilité des métaux lourds dans les sols est rendue difficile par la multiplicité des actions et interactions à tous les niveaux.

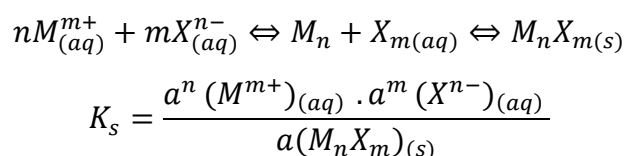
Parmi les microorganismes on retrouve de nombreuses populations bactériennes et fongiques dont les activités métaboliques influencent la mobilité des métaux lourds. Cependant, beaucoup de ces phénomènes sont également communs aux plantes, les principaux modes d'action sur la mobilité des polluants métalliques sont la solubilisation, l'insolubilisation et la volatilisation.

II.3. Phénomènes physico-chimique responsables de la rétention des métaux dans le sol

II.3.1. La précipitation/dissolution

La précipitation et la dissolution jouent un rôle très important dans la chimie des sols, particulièrement dans la régulation des éléments majeurs comme le calcium, les carbonates et les silicates, mais également dans la rétention des métaux lourds.

La précipitation est définie comme le passage à l'état solide d'un des solutés d'une solution selon l'équilibre



K_s le produit solubilité de la réaction d'équilibre

a l'activité chimique

S'il s'agit d'une phase solide pur, par convention l'activité de la phase solide est égale à 1, donc l'équation peut être simplifiée :

$$K_s = a^n (M^{m+})_{(aq)} \cdot a^m (X^{n-})_{(aq)}$$

Dans le cas où la solution des solutés sont très diluées, les coefficients d'activité sont proche de 1 et les activités peuvent être remplacé par la concentration, le produit solubilité d'une réaction donnée détermine les activités en cation ou en anions peuvent être présent dans la solution, quand la solution devient saturée le produit de solubilité est dépassé et la précipitation a donc lieu [24].

Dans le milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous la forme d'hydroxyde et carbonates, la précipitation est généralement favorisée par des pH élevés, car la concentration en solution des ions hydroxydes ou de carbonates augmente avec le pH, elle est souvent associée au processus d'oxydoréduction.

II.3.2. Adsorption

L'adsorption est définie comme la fixation de matière à l'interface solide-liquide et elle est la base de la plupart des processus aux interfaces [24], deux mécanismes d'adsorption sont habituellement identifiés : l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

II.3.2.1. L'adsorption physique

La fixation des molécules ou des ions sur la surface adsorbante polarisée se fait essentiellement par la force de van der Waals, on parle d'une adsorption non spécifique, avec possibilité d'adsorption en plusieurs couches.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est réversible.

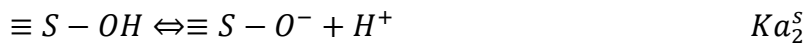
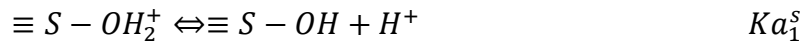
II.3.2.2. Adsorption chimique

Elle résulte de formation d'une liaison chimique entre les atomes donneurs d'électrons de la surface et les solutés capteurs d'électrons, elle est caractérisée par une énergie plus forte que celle de l'adsorption physique et elle est beaucoup moins réversible net par fois irréversible, la complexation est le principal mécanisme de l'adsorption chimique des ions métalliques [24].

La complexation à la surface se fait principalement par les oxyde hydratés (oxyde de fer, de manganèse, d'aluminium) et par la matière organique qui possède un grand nombre de

groupe fonctionnel (groupe carboxyliques, phénoliques, hydroxylique etc.) avec une forte affinité pour les métaux.

Les sites OH à la surface des oxydes ou de la matière organique réagissent selon le domaine du pH, comme des acides ou des bases, ces réactions peuvent être formulé de la manière suivante :



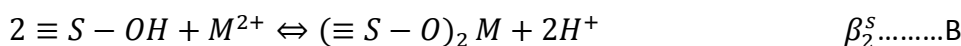
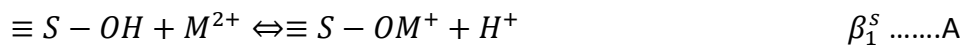
Pour laquelle $\equiv S-OH$ représente un groupe OH de surface, les constantes d'acidité des deux réactions précédentes sont donc définies de la façon suivante :

$$Ka_1^S = \frac{[\equiv S - OH][H^+]}{[\equiv S - OH_2^+]}$$

$$Ka_2^S = \frac{[\equiv S - O^-][H^+]}{[\equiv S - OH]}$$

Les sites sur la forme $S\equiv OH$, peuvent jouer le rôle de ligand vis-à-vis d'un ion métallique M^{2+} .

Les réactions de la complexation peuvent être écrites de la manière suivante :



Les constantes conditionnelles associées à ces équilibres sont :

$$\beta_1^S = \frac{[\equiv S - OM^+][H^+]}{[\equiv S - OH][M^{2+}]}$$

$$\beta_2^S = \frac{[(\equiv S - O)_2 M][H^+]^2}{[\equiv S - OH]^2[M^{2+}]}$$

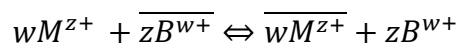
Les cations se fixent sur la surface en fonction du pH selon les équilibres A et B, et leur fixation sur la surface augmente avec le pH, le domaine de pH dans lequel l'adsorption aura lieu dépend des propriétés acido-basiques de la surface, des constantes β_1^S et β_2^S , ainsi que du rapport de concentration des groupements de surface et des espèces dissoutes, les complexes formés entre les ions métalliques et les ligands inorganiques sont généralement beaucoup plus faibles que ceux formés par les ligands organiques [24].

II.3.3. Échange ionique

L'échange ionique est la substitution d'une espèce ionique d'un composé solide par une autre espèce ionique issue d'une solution aqueuse en contact avec le solide, les ions doivent être de même signe, les principaux représentants des échangeurs d'ions dans les sols sont la matière organique et les argiles.

Dans le cas où la surface est chargée négativement les cations de la solution se fixent sur ces sites et ils peuvent être échangés par la suite avec d'autres cations qui ont une importante affinité (échange cationique).

La réaction d'échange d'un cation métallique présent dans la solution avec un cation fixé sur la surface de solide est donnée par :



A cet échange est associé un coefficient de sélectivité

$$K = \frac{\overline{[M^{z+}]^w} [B^{w+}]^z}{\overline{[B^{w+}]^z} [M^{z+}]^w}$$

Où $\overline{[M^{z+}]}$ et $\overline{[B^{w+}]}$ représente les concentrations de M_s^{z+} et B_s^{w+} échanger sur le solide.

L'électroneutralité de la phase solide s'exprime par la relation :

$$CEC = z\overline{[M^{z+}]} + w\overline{[B^{w+}]}$$

La différence entre les modèles d'échange d'ion et de complexation de surface est dans la nature des liaisons, pour les échanges il y a formation d'une liaison faible (dipôle-dipôle) par contre les complexes forment des liaisons plus fortes (covalentes).

II.3.4. La bioaccumulation des métaux lourds

La bioaccumulation est le processus d'assimilation et de concentration des métaux lourds dans l'organisme, désignant la capacité des organismes vivants à concentrer et accumuler les substances chimiques présentes à des concentrations bien supérieures à celles qui sont mesurées dans le milieu [25], le processus se déroule en trois temps :

- ✚ L'assimilation
- ✚ La bioaccumulation par l'individu ou bioconcentration
- ✚ La bioaccumulation entre individus ou bioamplification

II.3.4.1. L'assimilation

Il existe deux voies principales d'exposition aux polluants : la voie externe, par contact (avec l'air ou l'eau...) qui provoque un phénomène d'adsorption (la substance toxique reste à la surface) et la voie interne par assimilation ou absorption.

II.3.4.2. La bioaccumulation par l'individu : La bioconcentration

La bioaccumulation concerne tous les métaux lourds en général mais plus particulièrement le mercure, lorsqu'il est présent sous forme organique (méthylmercure) qui est sa forme la plus toxique pour l'homme, les organismes vivants concentrent les métaux beaucoup plus que l'eau et l'air, mais l'analyse des transferts met en évidence une hiérarchie entre les espèces, classées selon leur propension à concentrer les métaux lourds.

II.3.4.3. La bioaccumulation entre individus : la bioamplification

Les transferts de métaux entre individus suivent un processus classique (trophique). Il a été démontré que l'accumulation des métaux lourds au niveau des algues varie en fonction des saisons, ces variations saisonnières pourraient être attribuées au repos hivernal de la plante, alors que les métaux pénètrent, la reprise de végétation provoque par la suite une dilution de ces métaux.

II.4. Cadmium et ses composés

II.4.1. Utilisation

Les usages du cadmium et ses composés sont sévèrement réglementés vu leurs effets nocifs sur l'homme et sur l'environnement.

A. Cadmium métallique

- Revêtement anti corrosion des métaux (aciers, fonte, alliages de cuivre, aluminium..) le cadmiage est généralement réalisé par électrolyse, mais le trempage et la pulvérisation sont possibles.
- électrodes négatives dans les accumulateurs rechargeables nickel-cadmium ou argent-cadmium.

- constituants de nombreux alliages : a bas point de fusion (fusibles électriques, bouchons de sécurité, extincteurs automatiques..), antifriction (roulement à billes spéciaux), à haute conductibilités (câbles électriques), pour le soudage, modérateur de neutrons (barres pour réacteurs nucléaires).

B. Composés minéraux

- Source de cadmium pour le cadmiage électrolytiques (oxyde, chlore, cyanure).
- Matières premières pour la préparation d'autres composés du cadmium, notamment des sels d'acides organiques utilisés comme stabilisants pour plastiques (oxyde, chlore, nitrate).
- pigments pour peinture, plastique, encres, émaux (sulfure, sulfoséléniure).
- constituants de nombreux matériels : électriques batteries alcalines, cellules photo-électriques, redresseur, contacteur, semi conducteurs (oxyde, hydroxyde, sulfate, séléniure).
- substances luminescentes pour télévision (sulfure).

II.4.2. Propriétés physiques

Le cadmium est un métal blanc-bleuâtre, mou très malléable et très ductile, malgré une tension de vapeur faible, il émet des vapeurs bien au dessous de son point d'ébullition (dans l'air, la vapeur de cadmium se transforme rapidement en oxyde), il est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Les caractéristiques physiques du cadmium et de ses principaux composés minéraux sont indiquées dans le tableau (I-1)

Tableau I-1 : Propriétés physicochimique du cadmium et ces composés

	Cadmium Cd	Oxyde CdO	Chlorure CdCl ₂	Nitrates hydraté cd(NO ₃) ₂ .H ₂ O	Sulfates hydraté CdSO ₄ .8H ₂ O	Sulfure Cds
Masse molaire	112.41	128.41	183.32	308.48	769.53	144.47
Point de fusion (°C)	321	infusible	568	59	80	1750
Point d'ébullition à la pression atmosphérique	765	(a)900-1000 (b)Sublimation 1559°C*	960	132		Sublimation : 980 dans N ₂
densité	8.64	(a)6.95 (b) 8.15	4.05	2.45	3.09	4.82
Densité de vapeur (air=1)	3.9	8.65				
Tension de vapeur	0.0028Pa à 157°C 00.184 KPa à 400 2.13 KPa à 500	0.13KPa à 1000°C	0.4KPa à 400°C 82.4KPa à 952°C			
Hydro solubilité à 20°C pour 100 ml	Insoluble	Insoluble	140g	150g	113g	0.13mg

(a) Pour amorphe, (b) cristaux, * avec décomposition

II.4.3. Propriétés chimiques

A température ordinaire et sec, le cadmium n'est pas attaqué par l'oxygène, il s'oxyde lentement en présences d'humidité.

Chauffé à des températures élevée, il brule en émettant des vapeurs jaune-rougeâtre d'oxyde de cadmium.

Le cadmium est facilement attaqué par les acides, même les plus faibles, comme par exemple les acides organiques présents dans les substances alimentaires, il se dissout lentement dans les acides chlorhydriques et sulfurique dilués avec dégagement d'hydrogène, avec l'acide nitrique dilué, il se forme des oxydes d'azotes.

Sous forme finement divisée le cadmium peut réagir vivement avec divers produits : oxydants puissants, soufre, cérium, sélénium, tellure, sulfate de sodium....

Le cadmium et ses composés catalysent un grand nombre de réaction en chimie organique, en particulier des réactions de polymérisation.

Le nitrate de cadmium est un oxydant puissant qui peut réagir violemment avec les substances organiques facilement combustibles et les produits détecteurs.

II.4.4. Comportement dans les sols

Les conséquences écologiques d'une pollution métallique sont fortement dépendantes de la solubilité et de la mobilité du métal dans le profil de sol, la forme ionique libre du cadmium Cd^{2+} (sous forme hydratée $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$) est souvent considérée comme sa forme la plus biodisponible, d'après [25] la concentration en Cd libre dans des échantillons de sol est bien corrélée à sa fraction extractible au diethylene trizmine pentaacétique acide (DTPA), un extractant chimique complexant souvent utilisé pour évaluer la disponibilité des métaux en traces pour les plantes, et aux résultats de tests écotoxicologiques qui traduisent l'effet de la fraction biodisponible de Cd, concernant la spéciation de Cd en solution, les modèles basés sur des calculs géochimiques, indiquent souvent la forme ionique Cd^{2+} comme étant quantitativement majoritaire, mais il a été montré que la complexation de Cd avec des ligands organiques tient aussi une part importante [26].

Selon les autres éléments présents en solution, Cd peut aussi former des complexes inorganiques variés tels que des complexes chlorés ($CdCl^+$, $CdCl_2$), sulfatés ($CdSO_4$), carbonatés ($CdHCO_3^+$) ou hydroxylés ($CdOH^+$).

Comparé à d'autres métaux, Cd est relativement mobile dans les sols, les scientifiques ont comparé les distributions verticales de Cd, Pb et Zn dans 12 profils de sol et la mobilité de ces métaux a été classée dans l'ordre suivant : $Cd \gg Pb \geq Zn$, les plus fortes concentrations en métaux étant observées dans les horizons de surface (premiers 20-30 cm) [32].

Un fractionnement de Cd par des extractions séquentielles sur des sols contaminés de 3h à 8 semaines après la contamination a par ailleurs montré que le Cd reste majoritairement sous forme échangeable au cours du temps et que son immobilisation sur la phase solide est plus lente que celle des autres métaux [17], des résultats similaires ont été observés sur des sols calcaires iraniens [29], la distribution de Cd dans les sols, comme pour la plupart des métaux, est influencée principalement par le pH [28].

Le pH influence l'adsorption du métal, mécanisme principal de fixation du Cd dans les sols et défini comme une accumulation de matière à l'interface entre la surface solide du sol et la solution aqueuse, également influencée par la texture du sol, la capacité de sorption du sol est approximativement multipliée par trois lorsque le pH augmente d'une unité [29].

L'adsorption du Cd sur la phase solide est principalement régie par des forces de liaisons électrostatiques de type Van der Waals et dépend de la présence de constituants du sol chargés négativement. Ainsi, Cd est facilement adsorbé sur les phyllosilicates et les matières organiques qui présentent une charge négative variable (dépendante du pH), Cd peut aussi être adsorbé plus fortement par complexation de surface (formation de complexes de sphère interne S-O-M) sur les oxydes de Fe, Al et Mn, même si l'affinité du Cd pour les oxydes est plus faible que celle d'autres ions métalliques [30], de plus, Cd entre en compétition avec les autres métaux (Pb, Cu, Zn en particulier) pour la sorption sur les surfaces solides du sol [31], par exemple, la présence simultanée de Cd et de Pb dans des sols peut diminuer la sorption du Cd sur les minéraux [32], enfin, la précipitation est un autre mécanisme qui peut contribuer à l'immobilisation du Cd dans les sols, dans des conditions de pH alcalin, de faible CEC, de faible teneur en matière organique et en présence de CaCO_3 , Cd^{2+} peut ainsi précipiter sous forme de carbonate de cadmium (CdCO_3) réduisant sa solubilité [29].

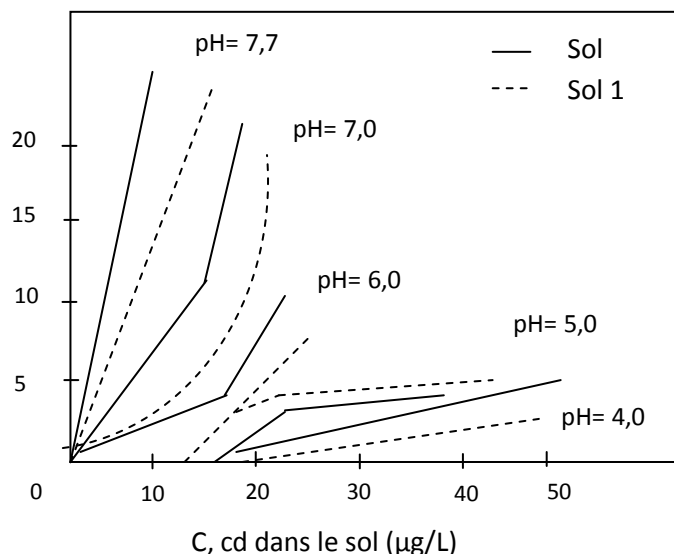


Figure I-6 : Isothermes d'adsorption du cadmium dans deux sols de textures différentes et à Différents pH (Bradl, 2004).

II.5. Toxicité sur l'homme

A. Aigue

L'ingestion accidentelle de sels minéraux de cadmium est rapidement suivie de troubles digestifs intenses : nausées, vomissements importants douleurs abdominales, diarrhées, l'effet émétisants puissent peut être observé après une dose unique de 10 mg de cadmium. Ces premiers symptômes sont souvent accompagnés de crampes musculaires et d'une hyper-salivation.

A doses élevées, les pertes digestives sont responsables d'une hypo-volémie, de troubles hydro électrolytiques et de troubles hémodynamiques qui, associés à un effet toxique direct du cadmium sur les troubles rénaux conduisent à une insuffisance rénale, une cytolysse hépatique modérée est parfois observée, aux doses massives, la mort peut survenir en 24 h, dans un tableau de collapsus cardiovasculaire avec acidose métabolique intense et coagulopathie de consommation.

Par voie respiratoire, une intoxication aigue peut être provoquée par une brève exposition à une forte concentration de vapeurs passée à une inaperçue des travailleurs (pas d'odeur marquée ni d'effet irritants immédiat), par exemple lors du soudage ou découpage d'un métal cadmié.

Après une période asymptomatique de 4 à 10 h, apparaissent de signes d'irritation intense des voies respiratoires (toux, douleurs thoraciques, dyspnée), des signes digestifs (nausées, vomissements), accompagnés de frissons, de fièvre, de céphalée, de courbatures et d'une hyperleucocytose. Le tableau peut s'aggraver rapidement vers un œdème aigu pulmonaire sévère susceptible d'entraîner la mort de l'intoxiqué. Dans le cas des morts rapides (1 à 3 jours après l'exposition), l'autopsie montre seulement les signes de l'œdème pulmonaire, dans les cas plus tardifs (3 à 10 jours après l'exposition), on observe une pneumonie interstitielle proliférative, des signes d'hépatite et de néphro-toxicité, d'artériosclérose coronaires et des infarctus. Chez les sujets qui survivent, il ne semble pas qu'il y ait de séquelles graves, notamment au niveau pulmonaire (testes fonctionnels respiratoires normaux), d'après les cas rapportés, on estime que la mort peut être provoquée par des expositions de 10 min à 150-300 mg Cd/m³, 1 h à 40-50 mg Cd/m³ ou 8 h à 5 mg Cd/m³. A concentration en cadmium égale, les fumées d'oxydes sont plus nocives que les poussières respirables par le métal [30].

B. Chronique

L'intoxication chronique professionnelle a été décrite essentiellement chez des sujets exposés à des fumées d'oxyde ou à des poussières respirables de cadmium ou de ses composés.

Le cadmium est un toxique cumulatif : l'élimination très lente du produit explique l'évolution progressive des manifestations pathologiques, même après l'arrêt de l'exposition, les principaux organes atteints sont les reins, les poumons et le tissu osseux, certaines manifestations constituent davantage des signes d'exposition (d'ailleurs inconstamment trouvés) que d'intoxication proprement dite.

Manifestation rénales : le rein est l'organe le plus sensible chez l'homme, le singe le plus précoce de l'intoxication cadmique est un dysfonctionnement des tubules proximaux, se traduisant par une élévation de l'excrétion urinaire des protéines de faible masse molaire telles que la β_2 -micro globuline, cette protéine spécifique peut apparaître après plusieurs années d'exposition à des concentrations de fumées ou de poussières de 0.1 ou 0.2 mg Cd/m³ pendant 5 ans ou 0,05 mg Cd/m³ pendant 10 ans), la concentration critique de métal dans le cortex rénal pour ce phénomène est estimée à 0,2-0,4 cd/kg d'organe frais. L'évolution de la tubulopathie proximale peut être responsable d'une hypercalciurie (parfois

compliquée de lithiase urinaire), d'une hyper phosphaturie, d'une glycosurie et d'une aminoacidurie, réalisant un syndrome de fanconi. Le dysfonctionnement glomérulaire est rare et généralement discret.

Manifestations pulmonaires : elles sont caractérisées par un emphysème clinique et radiologique, de type Centro-lobulaires, ainsi que par l'apparition d'un trouble ventilatoire obstructifs objectivé par les explorations fonctionnelles respiratoires, elles ont été rapportées après inhalation répétée ou prolongée de fumée d'oxyde (par exemple 10ans d'exposition à 1 mg Cd/m^3), les enquêtes épidémiologiques ont mis en évidence une augmentation significative de la mortalité par maladies respiratoires chez des travailleurs exposés, de façon répétée ou prolongée à des très fortes concentrations de fumées (plusieurs mg Cd/m^3), les poussières respirables sont beaucoup moins nocives à cet égard (effet modéré après 20 ans à $3\text{-}15 \text{ mg Cd/m}^3$), la survenue de cas de rhinite, d'hyposmie et de bronchite chronique est également rapportée.

Manifestations osseuses : les lésions d'ostéomalacie entraînées par les pertes rénales phosphocalciques sont rarement décrites en cas d'exposition professionnelle, quand elles existent, le tableau est assez typique : douleurs du bassin (ceinture pelvienne) et des membres inférieurs, avec parfois fractures spontanées (au niveau des côtes notamment) et mise en évidence aux examens radiographiques d'une déminéralisation diffuse du squelette et surtout de stries (de Looser-Milkman) localisées habituellement au bassin, col du fémur et omoplates.

L'association tubulopathie et ostéomalacie sévère a été observée au Japon (maladie de Itai-itai) lors d'intoxication alimentaires provoquées par la pollution des eaux d'irrigation des cultures.

Autres manifestations : certaines constituent davantage des signes d'exposition ou d'imprégnation, c'est le cas de la « dent jaune cadmique » (coloration jaunâtre du collet et de l'émail des dents), de certains troubles digestifs (pertes d'appétit, nausées...), de signes d'irritation chronique des voies aériennes supérieures (laryngite, rhinite).

Dans certaines études, le cadmium a été mis en cause dans l'étiologie de certaines maladies cardiovasculaires, particulièrement de l'hypertension artérielle, sans toutefois qu'une relation causale ait été liée à l'exposition au cadmium est également discutée.

II.6. Valeurs limites d'exposition

En France le ministère du travail a fixé à $0,05\text{mg}/\text{m}^3$ la valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise pour le cadmium et ses composés.

Par ailleurs, une valeur limite d'exposition (VLE) indicative de $0,05\text{ mg}/\text{m}^3$ a été fixée pour l'oxyde de cadmium.

Chapitre II

II.1. Les membranes échangeuses d'ions

Les membranes échangeuses d'ions - MEI - sont des matériaux à travers lesquels peut s'établir un transport sélectif d'ions. Les échangeurs d'ions les plus courants sont organiques. Ils sont constitués de chaînes macromoléculaires réticulées formant une structure tridimensionnelle. Sur le réseau ainsi formé sont distribués des groupements fonctionnels ionisables qui sont à la base de la spécificité de la membrane. Si les sites fonctionnels ionisés sont de charge négative, la membrane est appelée échangeuse de cations (MEC), dans le cas contraire, il s'agit d'une membrane échangeuse d'anions (MEA). Pour assurer l'électroneutralité dans le matériau, les sites ionisés doivent être compensés par un nombre équivalent d'ions mobiles appelés contre-ions [34].

Comme la spécificité d'une membrane n'est jamais parfaite, le matériau membranaire peut être pénétré par une certaine quantité d'électrolyte, les ions dont la charge est de même signe que les sites échangeurs sont appelés Co-ions, figure (II- 1).

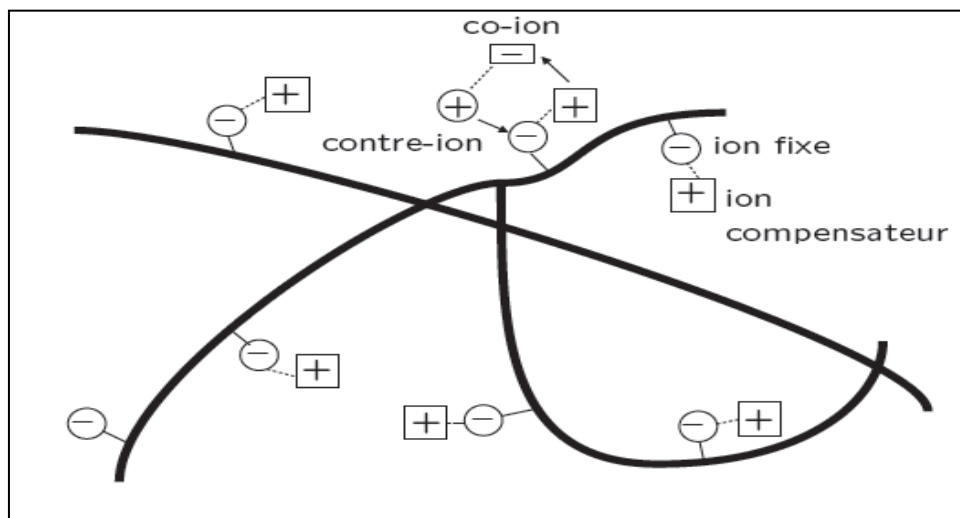


Figure II-1: Vue schématique d'une membrane ionique

Quelques groupes échangeurs entrant fréquemment dans la composition des membranes échangeuses d'ions sont proposés dans le tableau (II-1) ci-dessous [35]

Tableau II-1 : Groupe échangeurs d'ions

Types de membranes	Groupement ionique	Caractère conféré a la membrane
MEC	Sulfonique SO_3^-	Acide fort
	Phosphorique PO_3^{2-}	Acide faible
	Carboxylique CO_2^-	Acide faible
	Arsenic AsO_3^{2-}	Acide faible
MEA	Alkylammonium NR_3^+	Base forte
	NHR_2^+	Base faible
	NH_2R^+	Base faible
	Vinylpyridinium $C_5H_4NH^+$	Base faible
	Alkylphosphonium PR_3^+	Base faible
	Alkylsulfonium SR_2^+	Base faible

II. 2. Différents types de membranes échangeuses d'ions

Il existe plusieurs sortes de MEI selon leurs structures et méthodes de fabrication :

II.2.1. Les membranes homopolaires et homogènes

Obtenues par greffage radiochimique de groupes fonctionnels de même nature, dans une matrice inerte et homogène.

II.2.2. Les membranes homopolaires et hétérogènes

Obtenues le plus souvent par calandrage de résine (forcément hétérogène) finement broyée dans un liant qui peut être homogène ou hétérogène.

II.2.3. Les membranes hétéropolaires

Obtenues par association de membranes homopolaires, elles sont de trois sortes :

- Les membranes bipolaires résultant de l'association de deux couches échangeuses d'ions de même épaisseur et accolées, l'une est échangeuse de cations, l'autre échangeuse d'anions. La jonction contient un catalyseur qui sous l'effet d'un champ électrique, assure une protolyse de l'eau et produit sur une face un flux de protons et

sur l'autre face un flux d'hydroxyles. Ce type de membranes est généralement utilisé dans les applications de l'électrodialyse.

- Les membranes mosaïques sont composées de micro-domaines associés de matériaux échangeurs de cations et de matériaux échangeurs d'anions. Ces membranes sont essentiellement utilisées en piézodialyse.
- Les membranes modifiées en surface, afin par exemple de réduire le phénomène de « colmatage ». Ces membranes sont réalisées par un dépôt superficiel de polymères fonctionnalisés dont la charge des sites fonctionnels est opposée à celle de la membrane, permettant la répulsion de contre-ions polyvalents pouvant saturer la MEI.

II.3. Les principales caractéristiques physico-chimiques des MEI

II.3.1. Perméabilité sélective

Les membranes homopolaires proposées dans le commerce sont très majoritairement perméables seulement aux contre-ions. Cette propriété doit se maintenir dans le plus large domaine possible de concentration en électrolyte externe. Quand la membrane se trouve au contact de solutions concentrées, la pénétration des Co-ions devient sensible. On appelle « domaine d'exclusion de DONNAN » la plage de concentration en électrolyte externe pour laquelle la membrane est considérée comme idéalement perméable.

II.3.2. Résistance électrique

Dans les cellules électrochimiques ou dans les modules de séparation à gradient de potentiel électrique, la résistance électrique totale est essentiellement due aux membranes. Pour cette raison, la résistance électrique des membranes doit être la plus faible possible. Elle dépend de trois facteurs :

- La capacité d'échange : l'augmentation du taux de réticulation crée une diminution de la capacité d'échange accessible.
- Le taux de réticulation de la membrane : la résistance est d'autant plus élevée que le taux de réticulation est grand.
- La concentration et la nature des contre-ions : la résistance électrique diminue quand les forces ioniques des solutions externes augmentent.

II.3.3. Stabilités mécanique et dimensionnelle

L'introduction de membranes dans des différents procédés de séparation nécessite une bonne tenue mécanique pour pouvoir résister aux différences de pression sans être déformées ou percées. De plus, il est nécessaire d'avoir une bonne stabilité dimensionnelle quand les concentrations en électrolytes des solutions externes et/ou la nature du solvant varient. Les membranes sont parfois renforcées par des trames qui leur confèrent un point d'éclatement élevé.

II.3.4. Stabilité chimique

La membrane peut se trouver dans des milieux agressifs tels que des acides, des bases ou des solutions oxydantes. Il ne faut donc pas que la membrane se dégrade au contact de ces milieux. Le polymère et les sites fonctionnels doivent alors résister à des conditions extrêmes.

II.4. Quelques applications des MEI

Les membranes échangeuses d'ions sont employées dans quatre grands domaines :

- **La dialyse** : transport par diffusion de solutés neutres selon leurs gradients de concentration, à travers une MEI [36].
- **L'électrodialyse** : technique séparative dans laquelle des espèces ionisées minérales ou organiques dissoutes sont transportées à travers des membranes ioniques sous l'effet d'un champ électrique [37].
- **La dialyse de DONNAN ou dialyse ionique croisée** : cette méthode consiste à échanger les contre-ions de deux solutions d'électrolytes séparés par une MEI, sous l'effet du gradient de concentration de l'un d'eux, voire des deux électrolytes [38].
- **Les piles à combustible** : Les membranes constituées de copolymère polystyrène divinylbenzène inséré dans une matrice fluorocarbonée inerte étés utilisées dans les piles à combustible de type polymère-électrolyte solide, d'autre part les membranes perfluorosulfoniques de type Nafion® étés utilisées dans les piles à membranes échangeuses de protons. Ce type de pile à combustible est appelé à constituer un générateur électrique d'autonomie comparable à celle que permettent les moteurs thermiques [39].

II.5. Procédés électromembranaires

Ce sont des procédés de séparation basés sur le couplage du principe de l'électrophorèse induit par l'effet d'un champ électrique externe et de barrières moléculaires (membranes poreuses). Les procédés électromembranaires sont basés sur plusieurs paramètres, qui déterminent leurs performances, productivités et sélectivités [40].

Parmi ces paramètres, on retrouve la membrane, le champ électrique, le débit des solutions et la configuration cellulaire.

II.5.1. La membrane

L'efficacité de tout procédé membranaire dépend en partie de la performance de la membrane utilisée. D'un autre côté, il a été démontré que le matériau utilisé pour la fabrication de la membrane déterminait les interactions entre les espèces chimiques et par conséquent leur vitesse de migration [40]. La surface effective de la membrane pourrait également permettre d'augmenter les rendements des procédés d'électroséparation.

II.5.2. Le champ électrique

Le champ électrique est un paramètre clé d'un système électromembranaire. Les expériences appliquées aux acides aminés, peptides et protéines, ont montré que le champ électrique, la force motrice des procédés d'électroséparation, a eu un impact majeur sur leurs taux de migration, le transport de la lysine avait baissé de deux fois en diminuant le voltage de 40 à 20 V, lors d'un procédé de séparation de la lysine et de la leucine [40]. Dans une autre étude, une augmentation de la différence de potentiel entre les électrodes de 40 à 60 V, a permis une augmentation de la concentration de peptides issus d'un hydrolysat de caséine α_{s2} dans le perméat avec un facteur de 1,4 fois [40].

Des études ont démontré qu'une augmentation de la valeur de voltage avait entraîné une augmentation de la vitesse de migration de différentes molécules chargées. Cependant, il existe une valeur de courant limite, qui, une fois dépassée, n'a plus d'influence positive sur le taux de migration des molécules.

II.5.3. Le débit

Plusieurs études ont porté sur l'effet du débit des solutions sur le taux d'électromigration de molécules. Pour une électroséparation d'un mélange de protéines, cinq valeurs de débit variant entre 20 et 160 mL/h de la solution contenant le mélange à séparer ont été étudiées. L'analyse sur l'effet du débit n'avait montré aucune différence significative sur le taux d'électromigration des protéines vers le perméat [40].

Le débit influence également le temps de résidence dans la chambre de séparation et pourrait avoir pour l'effet d'augmenter le taux d'électromigration des molécules en permettant à la molécule d'atteindre la surface de la membrane et ainsi la pénétrer.

II.5.4. La configuration de la cellule

Un système de séparation électromembranaire est un empilement en parallèle de plusieurs compartiments séparés par des membranes échangeuses d'ions et poreuses qui agissent comme barrières moléculaires [40].

Le positionnement des membranes échangeuses d'ions par rapport aux électrodes détermine les zones de concentrations d'anions et de cations. La conductivité d'une solution dans un compartiment donné dépend du type de membranes qui le forment et de leurs positionnements par rapport aux électrodes. Un cas pourrait favoriser la concentration d'espèces ioniques dans un compartiment, ce qui fait augmenter la conductivité électrique de la solution qui s'y trouve. Un autre cas pourrait favoriser un dessalement, ce qui conduit à une baisse de la conductivité électrique du compartiment en question [40].

Des études sur la séparation de peptides en utilisant différentes membranes avec différents seuils de coupure ont montré que le type de configuration utilisée pour séparer ces molécules chargées avait un effet à la fois sur les taux de migration des molécules et la performance du procédé entier [40].

II.6. Equations de transport membranaire

Les phénomènes de transport membranaires sont le plus souvent traités à partir de l'équation de Nernst-Planck [41]. La membrane est considérée comme une phase épaisse assimilable à une solution et séparant deux phases aqueuses adjacentes. La force agissante est le gradient de potentiel électrochimique de part et d'autre de la membrane.

Soit J_i , le flux de l'espèce i à travers la membrane:

Le flux d'électromigration d'une espèce ionique i , pour une solution idéale, à travers une membrane échangeuse d'ions soumise à un champ électrique est donné par l'équation de Nernst-Planck :

$$J_i = -D_i \left[\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d\gamma_i}{dx} + z_i \frac{F}{RT} C_i \frac{dE}{dx} \right]$$

II.7. Phénomènes limitant le transfert de matière

II.7.1. Le colmatage

Le colmatage est un phénomène qui se produit à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux et dont la conséquence est une diminution de la perméabilité et une variation de la sélectivité de la membrane au cours du temps.

Les phénomènes responsables du colmatage d'une membrane peuvent se produire sur la surface externe de la membrane ou bien à l'intérieur des pores, on distingue les différents types de colmatages :

- formation d'un gâteau : il s'agit d'un empilement de particules à la surface de la membrane, et il peut être éliminé par rinçage avec de l'eau, injection de bulles d'air au voisinage de la membrane, ou appliquer une séquence périodique de rétrolavage.
- par adsorption : c'est un colmatage irréversible, il se traduit par la formation de couches moléculaires à la surface et/ou à l'intérieur des pores, pour l'éliminer on utilise les procédés de nettoyages chimiques selon la nature de l'espèce à éliminer par exemple on utilise les solutions alcalines (soude ou potasse) pour éliminer les espèces organiques, les solutions acides pour les espèces minérales.
- par blocage des pores : il s'agit d'une obstruction mécanique des pores conduisant à une diminution du nombre de pores disponibles de la membrane, ce type de colmatage peut être à la fois réversible et irréversible.
- par bouchage des pores : quand la taille des particules est suffisamment petite par rapport à celle des pores, celles-ci vont rentrer à l'intérieur des pores et les boucher, ce type est en générale irréversible

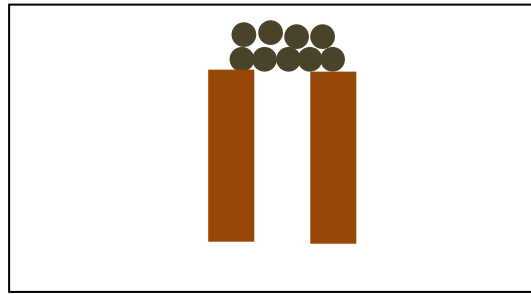


Figure II-2 : Colmatage par formation de gâteau

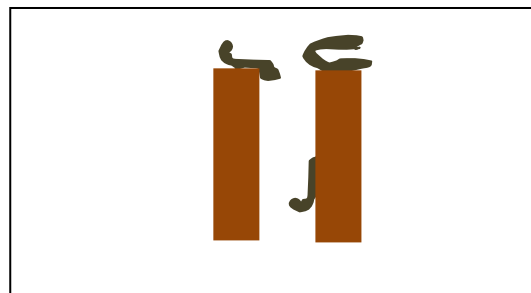


Figure II-3 : Colmatage par adsorption

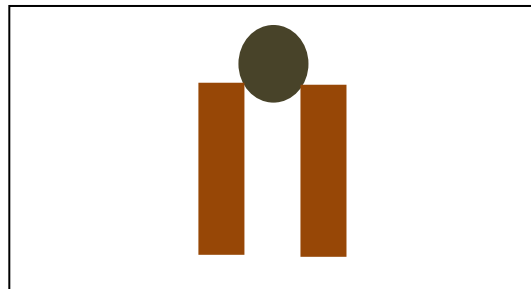


Figure II-4 : Colmatage par blocage des pores

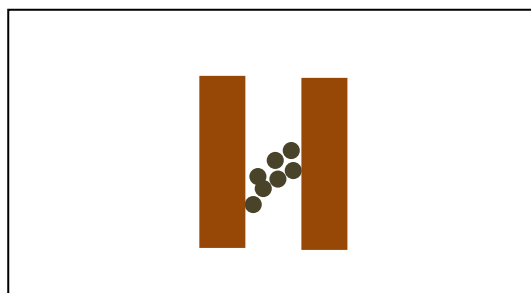


Figure II-5 : Colmatage par bouchage des pores

II.7.2. Polarisation de concentration

Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane.

Les solutés partiellement ou complètement retenus, s'accumulent à la surface de celle-ci, le gradient de concentration engendré entraîne un flux de diffusion du soluté, antagoniste, tendant à équilibrer les concentrations

À l'état stationnaire un profil de concentration est établi depuis la paroi sur une épaisseur δ appelée épaisseur du film, ce phénomène inséparable aux procédés de séparation par membrane est appelé « Polarisation de concentration » [34].

II.8. L'électromigration

L'électromigration est le déplacement des ions de la solution interstitielle d'un milieu poreux, provoqué par une différence de potentiel imposée entre deux électrodes. Les ions se dirigent vers l'électrode de signe opposé à leur charge, les cations vers la cathode et les anions vers l'anode, parallèlement au champ électrique imposé.

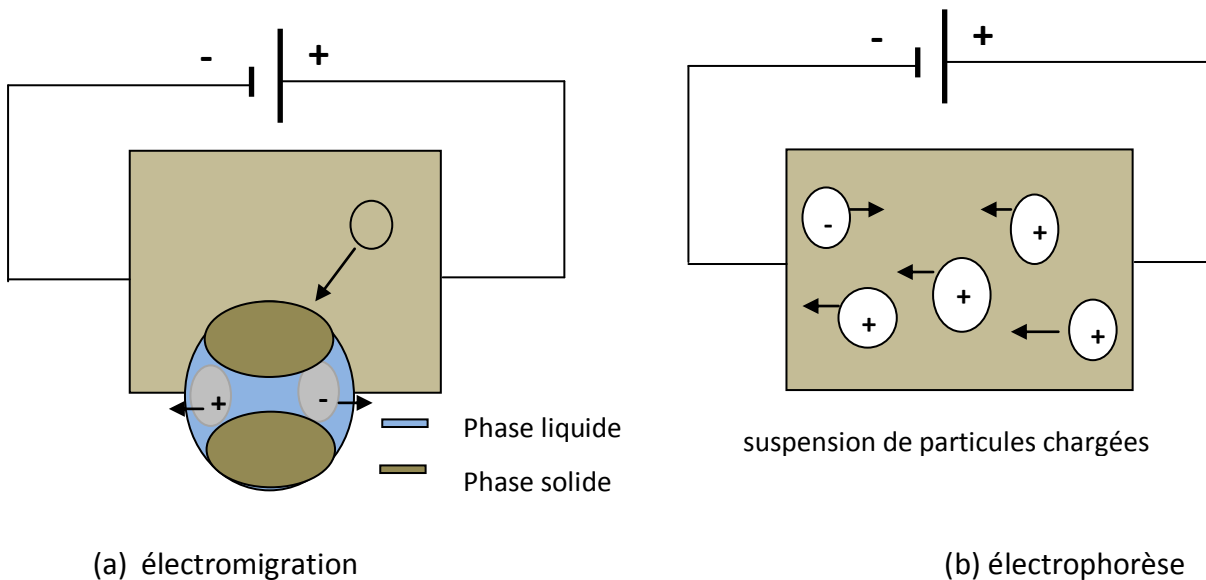


Figure II-6 : Représentation schématique du transport de particules par électromigration

Ce mécanisme de transport des espèces chimiques en solution est en réalité un cas particulier d'un autre phénomène électrocinétique : l'électrophorèse. L'électrophorèse est le

déplacement, induit par un gradient de potentiel, de particules chargées (colloïdes, protéines,....) dans une solution.

Les particules, en solution électrophorétique, sont soumises à différentes forces figure (II-7) les forces appelées retard électrophorétique et effet de relaxation sont dues à l'environnement chimique autour de la particule chargée. Dans le cas de particules de masse négligeable, comme les ions, les effets l'environnement chimique sont négligés et le déplacement des ions est appelée électromigration .lors de l'étude du procédé d'électrodécontamination, l'électrophorèse est un phénomène généralement négligé car, dans les milieux poreux considérés, le mouvement des particules solides est très restreint. Ainsi, la matrice solide du système est considérée comme une phase fixe et seule la solution interstitielle et les espèces qu'elle contient sont mobiles.

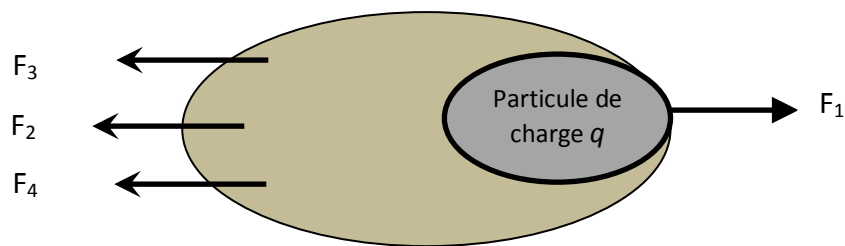


Figure II-7 : Force s'exerçant sur une particule chargée.

F₁ : force de Coulomb.

F₂ : force de viscosité.

F₃ : force électrophorétique.

F₄ : effet de relaxation.

Chapitre III

III.1. Techniques de traitement des sols pollués

La pollution par les métaux est particulièrement problématique à cause de leur persistance dans l'environnement, alors que les pollutions organiques sont dégradables, la sélection de la méthode de remédiation la plus appropriée dépend ainsi du type de pollution, mais aussi des caractéristiques du site, des concentrations en contaminants, et surtout du devenir du site. Les méthodes les plus employées actuellement sont des techniques physicochimiques, souvent onéreuses, lourdes à mettre en place et peu respectueuses de l'environnement, des méthodes émergentes exploitant des processus biologiques (bioremédiation) ont vu le jour mais celles-ci méritent encore d'être optimisées et sont encore peu utilisées [42].

III.1.1. Les techniques physico-chimiques

III.1.1.1. L'isolement/immobilisation de la pollution

La technique la moins coûteuse consiste à installer des barrières physiques (acier, ciment, bentonite...) pour confiner la pollution métallique et empêcher sa diffusion dans les milieux adjacents, sans isoler complètement la zone polluée, des systèmes de barrières sélectives drainantes ont aussi été développées pour piéger les polluants, autrement, les contaminants peuvent être immobilisés par encapsulation (solidification) dans une matrice solide après injection d'agents solidifiant.

Ce traitement peut être réalisé *in situ* ou après excavation (*ex situ*), les processus de remédiation *ex situ* étant plus courants car les mélanges sont plus faciles à réaliser, enfin, on peut réaliser une vitrification du milieu pollué en y insérant des électrodes pour le porter à très haute température (1600-1800 °C) et le faire fondre, le substrat se solidifie alors en refroidissant, immobilisant les polluants.

III.1.1.2. Les techniques de séparation physique ou chimique

A. Séparation mécanique

Les différents traitements *ex situ* qui peuvent être réalisés dans ce procédé est l'utilisation d'hydrocyclone, la gravimétrie et la flottation pour séparer les constituants du sol en fonction de leurs taille (les grosses particules étant généralement moins polluées que les particules fines).

B. Séparation magnétique

Basée sur les propriétés magnétiques des métaux.

C. Séparation pyrométallurgique

Qui consiste à cuire le substrat pollué entre 200 et 700 °C pour évaporer les contaminants.

D. Séparation par Lixiviation chimique « soil washing »

Les sols excavés peuvent aussi être « lavés » par lixiviation chimique grâce à l'ajout d'acides inorganiques (H_2SO_4 , HCl) ou organiques (acide acétique, acide citrique) ou d'agents complexant, pour solubiliser les polluants, le lavage des sols implique l'utilisation d'une unité de traitement sur le site pour décontaminer la solution de lixiviation chargée en polluants.

E. Séparation électrocinétique

Parmi les procédés de remédiation *in situ*, il faut citer la méthode électrocinétique (électromigration). L'électromigration utilise deux électrodes plantées dans le sol pour y faire passer un faible courant électrique, les ions et particules chargées présents dans la solution de sol sont alors transportés entre les électrodes, les anions viennent s'accumuler au niveau de la cathode et les cations au niveau de l'anode et peuvent ensuite être extraits, et c'est le procédé qu'on va utiliser dans notre étude.

F. Séparation par Le « soil flushing ».

Le « soil flushing » consiste à nettoyer le sol à l'aide d'un courant d'eau (contenant des agents chimiques ou non) afin de chasser les contaminants qui se solubilisent dans l'eau vers un lieu de captage et d'extraction, cette technique est évidemment fortement dépendante de la perméabilité du milieu.

H. Séparation par oxydation ou réduction

Les sols peuvent enfin être traités chimiquement par oxydation (ajout de permanganate de potassium, peroxyde d'hydrogène, hypochlorite ou gaz chlorés) ou réduction (ajout de métaux alcalins : Na, SO_2 , $FeSO_4$, sulfites) ou neutralisation (ajustement du pH des sols acides ou basiques) dans le but de détoxifier, précipiter ou solubiliser les métaux.

III.1.2. Utilisation des organismes vivants pour la remédiation

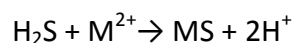
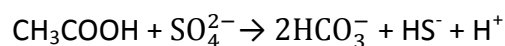
La bioremédiation emploie des méthodes naturelles qui n'ont donc pas un impact négatif sur l'écosystème et dont le coût peut être moins élevé que celui d'autres techniques. Par contre, la limitation principale de ce type de remédiation est la lenteur du procédé et la difficulté à bien maîtriser les mécanismes biologiques.

III.1.2.1. La remédiation microbiologique

Il s'agit d'utiliser des microorganismes (majoritairement des bactéries) pour modifier la forme chimique des polluants afin de les extraire du sol ou les immobiliser.

Ainsi, selon les conditions et selon les microorganismes, l'action microbienne peut soit mobiliser soit immobiliser les métaux, ces différents processus pouvant être exploités en bioremédiation, la mobilisation des métaux permet de les extraire de la matrice solide du sol, dans ce cas les propriétés microbiennes qui peuvent être exploitées sont la lixiviation, la lixiviation autotrophe par des bactéries acidophiles (du genre *Thiobacillus*) qui permet de solubiliser le fer et d'autres métaux en produisant H_2SO_4 a déjà des applications industrielles, non pas en bioremédiation mais en « biomining » qui vise à extraire certains métaux précieux des sols.

Le processus de biolixiviation en tas ou en bioréacteur permet d'extraire les métaux à l'aide de bactéries du genre *Acidithiobacillus*, par exemple, dans des conditions particulières (aérobie, pH acide, entre 15 et 55°C). Les propriétés oxydantes ou réductrices des bactéries peuvent aussi être utilisées pour transformer les métaux en des formes moins toxiques, par exemple la réduction du Cr(VI) en Cr(III) rend moins mobile et moins toxique cet élément, ou encore les bactéries sulfato-réductrices qui permettent de précipiter les métaux (M) sous forme de sulfure métallique (MS) selon :



Enfin, la biométhylation, réaction chimique qui ajoute un groupement méthyle au métal (Se, As, Hg, principalement), permet de le volatiliser. Cette réaction de méthylation peut être réalisée par de nombreux organismes vivants et aurait un rôle de détoxification.

La technique de volatilisation des métaux par biométhylation a déjà été réalisée avec succès sur un site contaminé en sélénium, et peut potentiellement être appliquée à d'autres métaux tels que le mercure et l'arsenic, mais il convient de bien surveiller le processus car il y a un risque de transfert des polluants dans l'atmosphère.

III.1.2.2. La phytoremédiation

Une autre approche de la bioremédiation *in situ* est l'utilisation des plantes comme outil de dépollution pour extraire les polluants du sol (phytoextraction et phytovolatilisation) ou réduire leur mobilité (phytostabilisation).

Beaucoup d'espoirs reposent sur l'emploi de plantes pour dépolluer les sols car cette technologie peu coûteuse et peu nocif pour l'environnement.

Le problème de la contamination de la chaîne alimentaire via les herbivores est aussi un point à ne pas négliger. Néanmoins, les technologies « vertes » sont bien reçues par l'opinion publique et méritent d'être développées.

Tableau III-1 : Résumé des différentes méthodes de dépollution de sol

Technologie	Description	Application
Confinement	Installation de barrière d'isolement étanche pour empêcher le mouvement des fluides	In situ
Solidification	Injection d'agent solidifiant pour créer des déchets inertes	In situ
Vitrification	Application d'énergie éclectique pour vitrifier les contaminants	In situ
Immobilisation chimique	Amendements des sols pour diminuer la mobilité des métaux	In situ
Hydrocyclone, gravimétrie, flottation	Séparation des particules de sol contaminé en fonction de leur taille	Ex situ
Séparation magnétique	Séparation grâce aux propriétés magnétique des métaux	Ex situ
Séparation pyrométallurgique	Evaporation de certains métaux par cuisson	Ex situ
Lixiviation chimique	Lavage de sol par des agents chimique pour solubilisé les polluants	Ex situ
Sol flushing (lixiviation in situ)	Création d'un courant d'eau (mélange eau solvant) pour chasser les polluants vers lieu de pompage	In situ
Electromigration	Application d'un courant électrique pour faire migrer les contaminants	In situ
Remédiation microbiologique	Utilisation du métabolisme des microorganismes pour modifier la forme chimique des polluants	Ex situ
Phytoremédiation	Utilisation de plantes pour extraire ou stabiliser les métaux	In situ

III.1.3. Aspect Réglementaire et législatif Algérien

Plusieurs lois et décrets exécutifs ont été promulgués concernant le volet déchet en Algérie, les principaux sont énumérés ci-dessous:

- Loi n° 01-19 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets
- Loi n° 01-20 du 12 Décembre 2001 relative à l'aménagement du territoire dans le cadre du développement durable.
- Loi n° 03-10 du 19 juillet 2003 relative à la protection de l'Environnement dans le cadre du développement durable
- Loi n° 04-09 du 14 août 2004 relative à la promotion des énergies renouvelables dans le cadre du développement durable
- Ratification par l'Algérie du Protocole de Kyoto
- Décret exécutif n° 02-175 du 20 mai 2002 portant création, organisation et fonctionnement de l'Agence nationale de déchets
- Décret exécutif n° 02-372 du 6 11 novembre 2002 relatif aux déchets d'emballages
- Décret exécutif n° 03-477 du 9 décembre 2003 fixe les modalités et les procédures d'élaboration, de publication et de révision du plan national de gestion des déchets spéciaux
- Décret exécutif n° 03-478 du 9 décembre 2003 définissant les modalités de gestion des déchets d'activités de soins
- Décret exécutif n° 04-409 du 2 14 décembre 2004 fixant les modalités de transport des déchets spéciaux dangereux
- Décret exécutif n° 04-409 du 2 14 décembre 2004 fixant les modalités de transport des déchets spéciaux
- Décret exécutif n° 04-410 du 14 décembre 2004 fixant les règles générales d'aménagement et d'exploitation des installations de traitement des déchets et les conditions d'admission de ces déchets au niveau de ces installations
- Décret exécutif n° 05-315 du 10 septembre 2005 fixant les modalités de déclaration des déchets spéciaux dangereux
- Entrée en application de la fiscalité écologique en janvier 2005.

Le montant de la taxe est de 24.000 DA/tonne de déchets liés aux activités de soin des

hôpitaux et cliniques et de 10 500 DA/tonne de déchets industriels dangereux stockés [43].

III.2. Dépollution des sols pollués par les métaux lourds

III.2.1. Technique physico-chimique

Guinqun Peng, guangming tian [44], ont étudié l'impact de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité du processus cinétique de l'électromigration des métaux lourds, ils ont utilisés une cellule à compartiments anodique, cathodique et central avec des longueurs 3,8 et 30 cm respectivement. Le diamètre des compartiments est le même et est égale à 8 cm, les deux électrodes sont faites de graphite de 20 cm de longueur et de 8 mm de diamètre. La boue contaminée par les métaux lourds est placée dans le compartiment central et séparée par un papier filtre en fibre de verre des deux chambres d'électrode.

Les expériences électrocinétiques ont été réalisées sous un potentiel constant de 32V pendant 5 jours, en utilisant 3 électrolytes de nature différente.

Les résultats obtenus ont montré que le rendement du processus électrocinétique passe de 20 à 51 % pour le premier électrolyte et de 26 à 65 % pour le deuxième électrolyte et enfin de 34 à 69 % pour le dernier électrolyte, les analyses faites par l'extraction séquentiel ont révélé que la forme des métaux extraits dépend essentiellement de la nature de l'électrolyte et facilite leur extraction de la forme résiduelle vers d'autres formes (soluble, absorbé, échangeable, sulfate et carbonate).

Ashraf Z Al-Hamdan, Krishna R. Reddy [45], ont réalisée une série d'expériences pour évaluer le comportement du chrome, nickel, et cadmium dans différents types de sols, kaolin et de l'argile gelée, pour chaque type ils ont effectué quatre expériences électrocinétiques pendant 1, 2, 4 et 10 jours. La cellule de l'étude est composée d'un compartiment central de 18.1cm de longueur et de 6,2 cm de largeur, séparé par un filtre en papier et une pierre poreuse des deux chambres d'électrodes.

L'évaluation géochimique de la répartition et des différentes formes des contaminants a été faite à l'aide du modèle MINEQL⁺, les résultats ont révélé que en kaolin l'ampleur de la migration de Ni(II), et de Cd(II) vers la cathode augmente avec la durée du temps de traitement par contre dans le glacier, en raison de son pouvoir tampon, le temps n'a aucune influence sur leur migration.

Pour le Cr(VI) la migration vers l'anode augmente en fonction du temps dans les deux types de sol et elle est plus élevée dans le glacier en raison des conditions de PH, une certaine quantité de Cr(VI) est réduit en Cr(III), ce taux de réduction affecte la migration avec le temps. Ils ont conclue que la remédiation dépend de la polarité du contaminant, du type de sol, et enfin de la durée de traitement.

Prashanth R. Buchireddy, R. Mark Bricka et David B. Gent [46] ont travaillé sur la remédiation électrocinétique d'un sol de bois contaminé par le chrome, le cuivre et l'arsenic, en se basant sur la mobilité ionique dans le sol, la génération et l'avancement du front acide dans le sol. Les expériences ont été effectués au niveau du laboratoire, le sol pollué à été soumis à trois valeurs différentes de densité de courant 5,9 et 2,9 et enfin 1,5 mA/cm² pendant 15 jours, la concentration initiale du cuivre, du chrome et de l'arsenic a été de 4800, 3100, 5000 mg/kg respectivement. Pour neutraliser les ions hydroxydes qui se forment du côté de la cathode ils ont employé l'acide nitrique, les résultats ont montré une efficacité de déplacement de métaux de 65 % pour le cuivre, de 72 % pour le chrome et de 77 % pour l'arsenic, les résultats ont montré également que l'avancement du front acide favorise la désorption des métaux et les rend sous forme, plus facile, à transporter. Dans le cas du chrome hexavalent il est réduit en chrome trivalent et il est transporté vers l'anode.

En raison de la croissance industrielle et les processus de fabrication, la pollution par les composés organiques et de plus en plus importante tel que les hydrocarbures aromatiques et qui ne peut pas être traités naturellement, pour cela **M.T. Alcantara, J. Gomez, M. Pazos, M.A. Sanroman [47]** ont proposé la remédiation électrocinétique.

L'échantillon du kaolin dopé avec 500 mg d'un mélange composé de PAHs (fluoranthène, pyrène et le benzanthracène), la solution utilisée dans le traitement électrocinétique est constituée d'un surfactant (TWEEN 80) et 0,1 M de Na₂SO₄.

Au début du traitement et sans régulation du pH le mouvement des polluants est très faible, mais en fixant le pH à 7 environ 40 % des PAHs sont enlevés du sol.

Ching yuan et al ont [48] travaillé sur l'optimisation du processus électrocinétique couplé à une barrière perméable aux réactions (PBR) pour enlever le As(v) des sols en

utilisant des nanotubes de carbone enduit par du cobalt CNT-Co, et deux types de liquide receveur (Acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), et eau souterraines).

L'argile est dopée par une solution de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est soumise à un potentiel 2,2 V/Cm pendant 5 jours, les résultats ont montré qu'environ 70 % de As(v) ont été enlevés dans le système EK/CNT-Co et qui utilise l'EDTA comme fluide receveur, avec une augmentation qui se traduit par un facteur de 2,2 comparé au système EK/CNT.

Les analyses effectuées ont montré que cette meilleure performance est due à la grande surface caractéristique qui favorise l'adsorption de l'As (v). Dans le système EK/CNT-Co le As(v) est transformé de la forme difficile à transporter (résiduel) en forme facile à transporter, le transport s'effectue selon deux mécanismes l'électromigration et l'électro-osmose.

Zhang et al [49] ont développé un système électrocinétique en 2 dimensions (2D) permettant simultanément un potentiel horizontal et vertical, à l'aide de grilles de graphite et de plaques poreuses en cuivre permettant d'orienter le champ électrique. Les essais ont été menés à l'échelle du laboratoire pour la décontamination d'un sol pollué en chrome, en comparant les effets d'un champ électrique horizontal seulement, vertical seulement, et d'un champ 2D croisé vertical et horizontal. Les résultats ont montré que sans champ électrique ou sous l'effet d'un champ électrique horizontal, le chrome s'infiltrait en profondeur dans le sol. Le procédé par champ électrique vertical et celui développé par champs croisés 2D évite cette migration en profondeur tout en décontaminant de façon efficace le sol.

La différence entre les deux systèmes réside essentiellement dans la direction de migration des ions : dans le cas du champ électrique vertical, la majorité du chrome a migré en surface du sol, tandis qu'avec l'application des champs croisés 2D le chrome migre en surface mais vers une zone beaucoup plus réduite, facilitant ainsi l'élimination par pompage, complexation ou précipitation.

P. Marceau et P. Broquet [50] ont voulu mettre en évidence l'influence de l'hétérogénéité du sous-sol sur le processus de l'électroremédiation dans un sol contaminé par le cadmium.

Deux testes sont alors effectués dans le premier L'échantillon est composé de 3,25 tonne de kaolin de forme homogène dopé par une solution de nitrate de cadmium, le courant appliqué est de 0,3 mA/cm², et pour neutraliser les ions hydroxyde l'acide sulfurique et alors ajouté, la concentration initiale du cadmium est d'environ 882 mg/kg.

Après 3,259 h et 159 Kwh/m² 98,5 % du cadmium sont transportés vers la cathode. Le deuxième test à été réalisé pour 3,437 tonne d'argile hétérogène dopée de 919 mg/kg de cadmium, le pH est de 3 et le courant est le même que le précédent. Après 3,260 h de traitement une partie d'argile est isolée et reste contaminée avec le cadmium et cela est dû à l'hétérogénéité de l'échantillon. Ces résultats ont montré que l'hétérogénéité du sol influence sur le traitement électrocinétique en contrôlant la répartition du courant dans le sol.

III.2.2. Bio remédiation

Meers E, et al [51] proposent d'étudier la faisabilité de cultures énergétiques de maïs dans des objectifs de diminutions des risques liés aux métaux présents dans les sols, et de génération de débouchés alternatifs pour l'agriculture. A partir de cultures in situ sur des sols contaminés en Cd (cadmium) , Pb (plomb) et Zn (zinc) , cette étude consiste en l'analyse des productions de biomasse des concentrations métalliques dans les sols et les végétaux , et donc du potentiel de phytoextraction du maïs de plus , les auteurs proposent une analyse économique et énergétique des résultats, dans ce contexte d'étude ou l'objectif premier est une utilisation durable de sols modérément pollués en métaux ,avec une gestion raisonnée des risques de transferts vers la chaîne alimentaire grâce à une phytoextraction graduelle des métaux , le terme de « phytoatténuation » est proposé pour caractériser cette technologie . Sans objectif principal et de générer des ressources à risques sanitaires réduits plutôt que de rechercher les conditions favorisant une remédiation rapide des sols modérément contaminés. Six variétés de maïs adaptées au climat local (Belgique) ont été testées, et les biomasses obtenues (36 à 52 kg/h de masse fraîche) correspondent à une production énergétique renouvelable de 30000-42000 kw par hectare et par an. La remédiation des métaux du sol est faible pour le Cd et le Pb, mais significative pour le Zn avec une diminution annuelle de 0,4 à 0,7 mg/kg dans l'horizon de surface. Les faibles teneurs en métaux mesurées dans les grains sont intéressantes car elles sont inférieures aux critères européens pour l'alimentation animale. Les concentrations dans les parties vertes

aériennes sont trop élevées pour être valorisées sous forme de forage, mais acceptables comme substrat pour la digestion anaérobie par exemple.

Ker K et Charest C [52] ont testé l'effet de la colonisation mycorhizienne arbusculaire (*glomus intraradices*) sur la tolérance et les capacités d'absorption du Ni chez le tournesol (*Helianthus annuus* L). Des essais sous serre en conditions contrôlées ont été menés selon un plan d'expérience. Après 10 semaines de culture, le niveau de colonisation mycorhizienne est déterminé dans les racines, la production de biomasse et les teneurs en Ni et autres minéraux sont mesurées dans chaque organe végétal (racines, tiges, feuilles, fleurs). Ces analyses sont complétées par le suivi de l'activité et de la glutamine synthétase dans les différents organes végétaux les résultats obtenus ont montré que la mycorhizienne a un effet significativement positif sur la croissance des plantes et sur les teneurs en Ni dans les tournesols. Cette colonisation agit également sur l'augmentation de la tolérance de la plante au travers de l'accroissement et de la disponibilité d'autres minéraux nécessaires à la croissance. De plus, pour la plus forte concentration (400 mg/kg), des concentrations significativement plus importantes en Ni sont retrouvées dans la partie aérienne des plantes de mycorhizées. La présence de mycorhyze semble donc non seulement augmenter l'extraction du Ni mais également inférieure sur les phénomènes de translocation des racines vers les parties aériennes. Des effets positifs sont notés sur les activités de la glutamine synthétase, ce qui traduit leur rôle dans l'amélioration de la tolérance aux métaux. Cette étude permet donc de confirmer l'hypothèse que cette symbiose mycorhizienne contribue à augmenter les capacités d'extraction jusqu'à 1,2 % du Ni présent dans le sol extrait dans les parties aériennes et de tolérance du tournesol vis-à-vis du Ni.

III.2.3. Technique base sur l'adsorption

Jian Wei Ma, Fa Yuan Wang, Zheng Hong Huang, Hui Wang [53], ont mis en place une technique de remédiation des sols combinant la l'électrocinétique uniforme avec un nouveau type de charbon de bois de bambou utilisé comme absorbant, pour éliminer le 2-4 dichlorure de phénol (DCP) et le cadmium, à différentes polarités inversées.

La cellule est conçue de trois compartiments, central qui est borné des deux côtés qui lui sépare des compartiments cathodique par du charbon de bambou, Les deux chambres cathodiques sont remplies de KNO_3 à 0,01 M.

Le sol pollué a été artificiellement pointu par 100 mg/kg de cadmium et 500 mg/kg de 2-4 dichlorure de phénol. Le temps de traitements est de 10 jours, les résultats ont révélé que pour une polarité inversée de 12h : 40,13 % de Cd et 24,98 % DCP ont été enlevés du sol par contre pour une polarité inversée de 24h 75,97 % du Cd et 54,92 % du DCP ont été enlevées du sol ainsi que la consommation d'énergie est nettement plus basse.

Ces résultats promettent un avenir important à l'électroremédiation des sols contaminés par des produits organiques et métaux lourds.

Wei-yu Shi, Hong-bo Shao, Hua Li, Ming-an Shao, Sheng Du [54], ont étudié la remédiation en utilisant la zéolite naturel, procédé simple et de faible cout, non nuisible pour la nature et facilement applicable avec un bon rendement.

Les études faites sur les cations du Pb^{2+} , Cd^{2+} et le Ni^{2+} ont montré que l'utilisation de la zéolite comme aditif dans la lixiviation réduit les cations et les stabilisent, pour un sol souillé par du cadmium traité par une solution de lixiviation de CaCl_2 , à 0,01 M l'addition de la zéolite naturel réduit le Cd^{2+} dans tout le sol. Le même phénomène a été observé pour le plomb ainsi que pour la zéolite synthétique.

III.2.4. Accumulation

[55] Karina Patricia Vieira da Cunha, Clistenes Williams Araujo do Nascimento, Rejane Magalhaes de Mendonca, Pimentel, Clébio Pereira Ferreira ont travaillé sur de différente concentration de cadmium (0, 1, 2, 5, 10 et 20 mg/kg) et sur sa localisation cellulaire et les changements structuraux dans les feuilles des plantes de maïs qu'il provoque.

Les résultats ont prouvé que ces feuilles subissent de changements dans leurs structures, ces changements ne viennent pas seulement comme réponse à la quantité du cadmium induit mais ils viennent aussi d'un mécanisme cellulaire qui réduit le Cd^{2+} libre dans le cytoplasme, ce mécanisme semble efficace seulement pour une concentration de cadmium comprise entre 27 et 35 mg/kg pour les sols chaulé et non chaulé.

La réponse cellulaire varie d'un sol à un autre, pour le sol chaulé le cadmium a été préférentiellement accumulé dans l'apoplast tandis que pour le sol sans chaulage le cadmium a été distribué dans la cellule, et la capacité de l'accumulation dépend de la nature du tissu de feuille de la plante considérée. La concentration toxique critique du Cd de sol aux plantes de maïs est entre 5 et 10 mg/kg.

[56] He Wang, Yongfeng Jia, Shaofeng Wang, Huijie Zhu, Xing Wu ont montré que la biodisponibilité des métaux lourds dans le sol et les plantes dépend essentiellement de leurs spéciation chimique dans l'environnement, et comme exemple ils ont étudié l'adsorption des ions de cadmium sur différents types de minéraux (goéthite FeOOH , magnétite Fe_3O_4 , gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, l'alumine Al_2O_3 et manganèse MnO_2).

Après 45 jours de traitement les résultats ont illustré que le degré d'adsorption de cadmium dans les racines des plantes varie d'un sol à un autre et suit l'ordre suivant :

$\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{MnO}_2 > \text{FeOOH}$, l'accumulation dans les feuilles des plantes suit l'ordre similaire mais avec des concentrations plus faibles.

Pour la désorption du cadmium ils ont utilisé différents acides (acide organique de faible poids moléculaire (LMWOAs), acide acétique, acide citrique, acide malique) pour rompre la liaison Cd-oxyde, la désorption avec l'acide acétique et l'acide malique a suivi l'ordre suivant :

$\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{FeOOH} > \text{MnO}_2$, tandis que pour l'acide citrique :

$\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeOOH} > \text{MnO}_2$, pour LMWOAs le minéral $\text{Al}(\text{OH})_3$ a été le plus facile à la désorption tandis que le MnO_2 a été le plus difficile.

III.5. Comportement du cadmium dans le sol

Pendant le traitement électrocinétique l'électrolyse de l'eau produit des ions hydroxydes qui s'accumulent du côté de la cathode et les ions H^+ du côté de l'anode ce qui entraîne une variation de pH d'un point à un autre ces changements de pH influent sur la forme chimique des métaux présents dans le sol **[57]**.

Apostolos et al ont voulu augmenter la performance du processus EK en ajoutant des agents chélateurs pour faciliter la désorption et le transport des métaux même à pH élevé.

Le sol a été dopé par une solution de nitrate de cadmium à 99 %, les agents chélateurs sont le diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) à 98 %, acide nitrilotriacétique (NTA) à 99 % et enfin Acide diamino cyclohexane tétraacétique (DCyTA) 98 %.

Après 3, 5, 13, 18, et 23 jours de traitements des mesures de pH ont été réalisées à partir de l'anode vers la cathode, les valeurs trouvées sont les suivantes : 2,5-8,5-14,5-20,5-26,5-32,5. Les cations Cd^{2+} migrent vers la cathode et le NTA, DTPA, DCyTA forme des complexes anioniques avec le cadmium (Cd-NTA^- , Cd-HNTA^- , Cd-DTPA^{3-} , Cd-HDPTA^{2-} , Cd-DCyTA^{2-}) et migrent vers l'anode, ou la concentration des protons H^+ est élevée une fois ces complexes arrivent, se solubilisent en cations Cd^{2+} et se dirigent vers la cathode. Pour un pH égal à 2 environ 85 % du cadmium a été enlevé, 23 % pour un pH de 3 et inférieur à 6 % pour un pH supérieur à 4.

Chapitre IV

IV. Matériels et techniques expérimentales

IV. Matériels

IV.1.1. Produits et réactifs chimiques utilisés

Les produits utilisés dans cette étude ont été préparés à partir des réactifs purs introduits dans le tableau (IV-1) :

Tableau IV-1 : les réactifs chimiques utilisés

Produit	Formule brute	Masse molaire g/mole	Marque
Nitrate de cadmium	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	308,47	BIOCHEM
Acide nitrique	HNO_3	63,01	BIOCHEM
Acide perchlorique	HClO_4	100,5	BIOCHEM

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau bidistillée obtenue par un distillateur de marque Aquatron et les pesées ont été effectuées avec une balance analytique de précision (0,0001 g) de marque KERN 770.

IV.1.2. Présentation des membranes

Les caractéristiques de membranes utilisées sont introduites dans le tableau (IV-2) :

Tableau IV-2 : Propriétés essentielles des membranes AMX et CMV

Membranes	AMX	CMV
Fabriquant	Tokuyama	Tokuyama
Type	Anionique fort	Cationique fort
Capacité d'échange (Még. g ⁻¹)	1,4-1,7	2,2
Epaisseur (mm)	0,16-0,18	0,13-0,15
Taux de gonflement(%)	25-30	40
Résistance électrique ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	2,5-3,5	2,3
Nombre de transport	0,98	0,92

IV.2. Échantillonnage du sol

Le sol provient d'un site naturel reconnu agricole, employé par la briqueterie de Guelma, ce site se trouve dans la localité de « Hammam Dbegh » au cœur d'une grande région agricole à 290 mètres d'altitude et à 537 Km d'Alger, l'échantillon nous a été fourni directement de l'usine, environ 5 Kg, pour la caractérisation et les essais électrocinétiques. L'échantillon a subi une série de traitement :

IV.2.1. Le triage

Cette opération consiste à éliminer les différents corps qui peuvent être présents dans le sol tel que les pierres, les racines de plante, matières plastiques et d'autres déchets métalliques, et qui seront une source de nuisances pour la suite du travail.

IV.2.2. Séchage

L'échantillon est placé dans l'étuve pendant 3 jours à une température de 110 °C, pour réduire l'humidité au maximum.

IV.2.3. Le broyage

Le broyage a été réalisé dans le laboratoire de génie civil à l'université de Badji Mokhtar d'Annaba, à l'aide d'un broyeur mécanique, et qui nous a permis d'obtenir une poudre très fine du kaolin.

IV.2.4. Le tamisage

Cette opération a été réalisée au sein du même laboratoire de génie civil en utilisant une série composée de 4 tamis de différents diamètres (200µm, 125µm, 80µm, 50µm).

IV.3. Technique expérimentales

IV.3.1. Caractérisation de l'échantillon

IV.3.1.1 Fluorescence X

IV.3.1.1.1. Principe

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une analyse statistique.

IV.3.1.2. Analyse par diffraction DR-X

L'analyse par DR-X a été réalisée au sein du laboratoire de physique de l'université de Bejaia. Ces analyses ont été faites pour déterminer la structure et la composition du sol étudié.

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux. Pratiquement tous les domaines de la physique du solide ont recours à l'une ou l'autre des méthodes de caractérisation par rayons X.

L'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (dites fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon.

Ce dernier est étalé sous forme de plaquette sur une porte d'échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plan donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Un détecteur ou compteur (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ .

L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. L'un des principaux intérêts de cette méthode est la mesure précise d'intensité et la possibilité d'effectuer des estimations semi-quantitatives, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme. Ces valeurs sont utilisées dans l'établissement des diagrammes d'équilibre.

IV.3.1.3. Détermination de la matière organique

➤ Mode opératoire

On met 1 g du sol dans un erlenmeyer, on ajoute 10 mL de bichromate de potassium (8%) avec 15 mL d'acide sulfurique concentré, on laisse bouillir pendant 5 min sur une plaque chauffante, puis refroidir, transvaser le contenu dans une fiole de 100 mL et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.

On prend 20 mL de la solution, auquel on l'ajoute à 100 mL d'eau distillée puis on ajoute 2 à 3 gouttes de diphénylamine et une pincée de naf, on titre la solution avec le sel de Mohr (0,2 N) jusqu'à virage de la solution qui passera de la couleur violette à la couleur verte, la quantité de sel de Mohr utilisée est **X**.

On prépare un témoin dans les mêmes conditions que l'échantillon, mais sans le sol, soit **Y** la quantité de sel de Mohr utilisée pour le titrage du témoin (Tableau IV-3).

La matière organique est calculée à partir de la relation suivante :

$$C\% = (Y - X) * 0,615\text{mg} * \left(\frac{100}{20}\right) * \left(\frac{100}{P}\right) * \left(\frac{1}{1000}\right) \dots \dots (1)$$

Y : la quantité de sel de Mohr utilisée pour titrer le témoin.

X : la quantité de sel de Mohr utilisée pour l'échantillon à doser.

0,615 : facteur d'équivalence entre le sel de Mohr et le carbone (en mg).

100/20 : on utilise 20 mL à partir de 100 mL.

P : poids du sol sec (1g).

$$\% \text{ matière organique} = \% C * 1,72 \dots \dots \dots (2)$$

1,72: coefficient de passage du carbone à la matière organique.

Tableau IV-3: Classification des sols d'après leur teneur en matière organique.

% de la matière organique	Appréciation
<1	Extrêmement faible
1-1,5	Très faible
1,5-2,5	Faible
2,5-3,5	Moyen
3,5-4,5	Moyennement élevé
4,5-5	Elevé
>5	Très élevé

IV.3.1.4. le pH

➤ Mode opératoire

C'est la mesure de l'acidité d'une suspension de terre dans de l'eau, avec un rapport terre / eau normalisé (1/5), il indique aussi la concentration en ions « H⁺ » présente dans l'eau, la lecture du pH se fait sur le pH mètre lorsque l'aiguille est stabilisée et après un repos d'au moins d'une heure, on compare les valeurs du pH.

Tableau IV- 4 : La gamme de pH des sols.

pH	Désignation des sols
3 - 4,5	Extrêmement acides
4,5 – 5	Très fortement acides
5 - 5,5	Très acides
5,5 – 6	Acides
6 - 6,75	Faiblement acides
6,75 – 7,25	Neutres
7,25 – 8,5	Alcalins
8,5	Très alcalins

IV.3.1.5. Conductivité électrique

➤ Mode opératoire

La conductivité électrique (salinité) est la mesure du degré de la salinité du sol étudié, la détermination de la conductivité électrique se fait sur un extrait du sol (rapport sédiment / eau = 1/5) à l'aide d'un conductimètre, les valeurs sont comparées à une étude de salinité, résumées dans le tableau (IV-5) :

Tableau IV-5 : Echelle de salinité du sol (USSS, 1981).

Conductivité électrique (ms/cm)	Salure
0 – 0,6	Non salé
0,6 – 1,4	Peu salé
1,4 – 2,4	Salé
2,4 – 6	Très salés

IV.3.1.6. Calcaire

Peser 5 g du sol, les mettre dans une erlenmeyer puis ajouter 10 mL d'acide sulfurique et 50 mL d'HCL (0,5 N), ensuite mettre l'erlenmeyer sur la plaque chauffante jusqu'à l'apparition de la première goutte de la vapeur, laisser refroidir et filtrer la solution, on prélève 20 mL de filtrat, le verser dans un bécher auquel on ajoute 2 gouttes de phénophtaléine. Le mélange est titré avec NaOH. L'apparition de la couleur rose correspond au point de la fin du titrage. Le calcaire total est calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{20 \text{ ml (HCl)} * 0,5\text{N} - X \text{ ml (NaOH)} * 0,25}{\text{poids du sol (g)}} * 5 \dots \dots \dots (3)$$

IV.4. Étude de l'extraction

IV.4.1. Dopage de la solution

On fait dissoudre 0.5508 g de Cd (NO₃)₂ dans un litre d'eau distiller afin d'obtenir une solution a 200 Ppm, quelques gouttelettes de l'acide nitrique (NH₃ à 65 %) sont ajoutées, le tout est additionner au sol, soumis à l'agitation pendant 24 H en utilisant un agitateur de la marque labinco puis il est laissé au repos pendant 2 H. A la fin le sol est séparé du liquide par centrifugation et ensuite il est séché.

IV.4.2. Détermination de la teneur initiale du cadmium dans le sol

➤ **Mode opératoire**

1 g du sol à traiter au quel on ajoute 15 mL d'acide perchlorique dans un bécher de 250 mL, ensuite on chauffe à 150 C° pendant 50 min, cette opération s'accompagne avec un dégagement de fumées blanches, on Rince le bécher avec de l'eau distillée et on filtre la solution dans une fiole de 50 mL. A la fin on procède à l'analyse par adsorption atomique.

IV.5. Paramètres analysés

Dans notre travail on s'est intéressé à trois paramètres qui sont les plus importants pour les procédés électrocinétiques selon la littérature. Ces paramètres sont la tension appliquer, le pH de la solution sol, et enfin la géométrie du sol.

IV.5.1. La tension appliquée

Afin de déterminer l'influence de la tension appliquée sur l'électrocinétique, une série d'expériences a été réalisée selon le mode opératoire suivant :

➤ **Mode opératoire :**

On prend 200 g du sol humide dopé par le cadmium, le sol est placé dans la cellule électrocinétique, et à chaque fois on fait varier la tension, dans notre cas quatre valeurs ont été choisies 5 V, 10 V, 20 V et enfin 30 V, la durée de l'expérience est fixée à 5 jours. Pendant chaque jour des prélèvements du compartiment receveur sont effectués, et à la fin de la manipulation le sol traité est récupéré, et divisé en 11 gâteaux. La teneur du cadmium est analysée dans chaque partie.

Dans cette étude préliminaire le pH de la solution du sol est de 5, la granulométrie est inférieure à 80 μm .

IV.5.2. Le pH de la solution du sol

Une fois la tension optimale a été fixée on s'est intéressé au deuxième paramètre qui est le pH de solution du sol

➤ **Mode opératoire :**

Le sol dopé en cadmium est séché dans l'étuve à 110 °C mélangé avec 150 mL d'acide nitrique à différentes concentrations pour l'humidifier, les concentrations choisies sont : $C = 10^{-2}$ M (pH=4,5), $C = 10^{-1}$ M (pH=1,6), $C = 0.5$ M (pH=1) et enfin $C = 1$ M (pH = 0,5). La durée de l'expérience est toujours fixée à 5 jours, des prélèvements du compartiment receveur sont effectués chaque jour.

IV.5.3. Géométrie du sol

Afin de compléter notre étude l'influence d'un troisième paramètre est étudié qui est la granulométrie du sol.

➤ **Mode opératoire**

Dans cette étude quatre granulométries ont été choisies $D < 80\mu\text{m}$, $80 \mu\text{m} < D < 160 \mu\text{m}$, $165 \mu\text{m} < D < 200\mu\text{m}$, $200 \mu\text{m} < D$. Chaque sol est dopé et ensuite séché, mélangé avec 150 mL d'acide nitrique. L'échantillon est gardé dans la cellule pendant 5 jours, et des prélèvements du compartiment receveur sont effectués chaque jour. A la fin de l'expérience la minéralisation des 11 gâteaux récupérés est faite.

L'ensemble des paramètres étudiés sont présentés dans le tableau récapitulatif (IV-6) :

Tableau IV-6 : paramètres étudiés

	Voltage(V)	pH	granulométrie (μm)	Temps (jours)
Série 1	5	5	D<80	5
	10	5	D<80	5
	20	5	D<80	5
	30	5	D<80	5
Série 2	20	4,5	D<80	5
	20	1,6	D<80	5
	20	1	D<80	5
	20	0,5	D<80	5
Série 3	20	1	80 < D<165	5
	20	1	165 < D<200	5
	20	1	200 < D	5

IV.6. Montage expérimental

IV.6.1. Cellule électrocinétique

La cellule électrocinétique utilisée dans ce travail a été conçue au sein du laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, à l'université Badji Mokhtar d'Annaba. La matière première est du plexiglas, matériau inerte et qui possède une bonne résistance chimique et mécanique. La cellule est composée de quatre compartiments, un compartiment central où est placé le sol à traiter, un compartiment receveur où le métal est transféré et deux compartiments latéraux comportant à leur extrémité des électrodes. Les différents compartiments sont séparés par des membranes échangeuses d'ions. La longueur et la largeur de tous les compartiments sont 16 cm et 10,2 cm respectivement. L'épaisseur des compartiments latéraux, receveur et central est de 5,2 cm. La cohésion et l'étanchéité de l'ensemble sont assurées par des joints et un système de serrage.

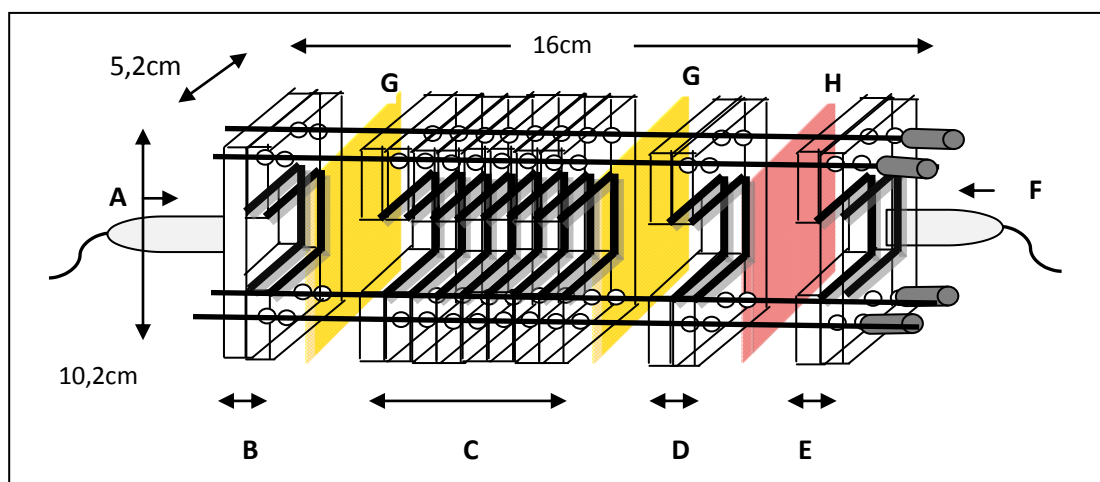


Figure IV-1 : Assemblage de la cellule

A : Anode.

B : compartiment anodique.

C : compartiment central.

G : membranes échangeuse de cations

E : compartiment cathodique.

F : cathode.

D : compartiment receveur.

H : membrane échangeuses d'anions

IV.6.2. Pompes

Des pompes péristaltiques de type MASTERFLEX model 7518-10 qui permettent d'injecter les solutions dans les compartiments latéraux et receveur de la cellule avec un débit réglable (40 mL / min).

IV.6.3. Galvanostat

Galvanostat qui assure l'alimentation en électricité et mesure la tension en même temps, de type MATRIX AX 321 IEC 61010 reliée aux deux électrodes de la cellule.

IV.6.4. Voltmètre

Un voltmètre de marque METRIX MX 24B, est monté en parallèle avec l'alimentation et la cellule pour contrôler la tension entre l'anode et la cathode.

IV.6.5. Les réservoirs

Deux récipients, le premier de 1L contient la solution qui passe dans les deux compartiments anodique et cathodique, le deuxième de 400 mL pour recevoir la solution du compartiment receveur.

IV.7. 1. Description du montage de l'électrocinétique

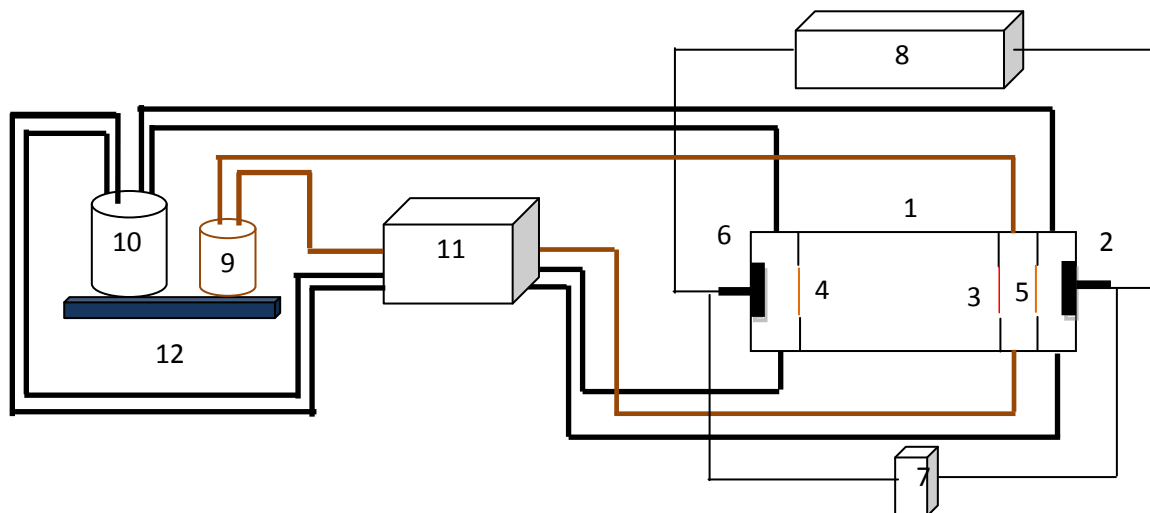


Figure IV-2 : Description du montage électrocinétique

- | | |
|----------------------------------|------------------------------------|
| 1-Cellule à quatre compartiments | 7- voltmètre |
| 2- Cathode | 8- Alimentation stabilisée |
| 3-Membrane échangeuse de cations | 9- Bécher du compartiment receveur |
| 4- Membrane échangeuse de cation | 10-Béchers des deux électrodes |
| 5- Membrane échangeuse d'anions | 11- Pompe péristaltique |
| 6- Anode | 12- agitateur magnétique |



Figure IV-3 : Photo réelle du montage électrocinétique

IV.7.2. Principe de fonctionnement de l'électromigration

La technique d'électromigration du cadmium qu'on a appliquée dans ce travail est une technique apparentée à la technique électrocinétique, dans laquelle, une masse connue du sol contaminé par le cadmium est placée dans le compartiment central de la cellule. Le sol est délimité par deux membranes et est soumis à un champ électrique, le schéma donné dans la figure 4 représente le principe de fonctionnement de la cellule électrocinétique.

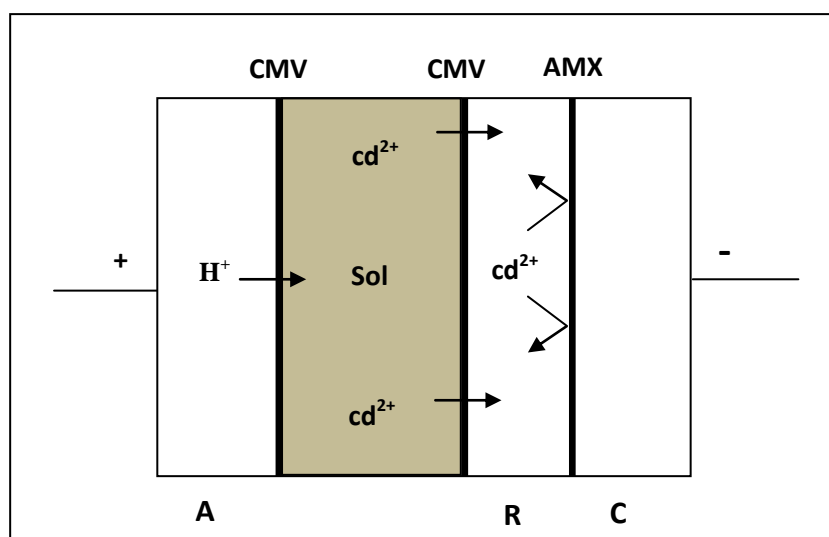


Figure IV-4 : Principe de l'électro extraction

Le sol contaminé par le cadmium est insérée dans le compartiment central ou se produit l'électromigration des cations (Cd^{2+}), ces derniers sous l'effet du champ passent à travers la membrane échangeuse de cation CMV, dans le compartiment receveur (R).

Les cations sont piégés et concentrés dans le compartiment receveur par la membrane échangeuse d'anion AMX. Les ions H^+ provenant de la solution de rinçage de l'anode entrent en compétition avec les ions métalliques (Cd^{2+}) pour passer dans le compartiment receveur. La compétitivité des ions H^+ est processus limitatif du transfert des ions Cd^{2+} .

➤ **Mode opératoire**

• **Préparation du sol dans la cellule**

Notre cellule électrocinétique a été conçue de telle sorte qu'elle soit ouverte par le haut, le remplissage de la cellule se fait selon les étapes suivantes :

-La cellule est montée et les membranes sont placées à leurs places.

-Le sol dopé avec du cadmium est versé par l'ouverture qui se trouve en haut de la cellule et il est reparti sur le long du compartiment central à l'aide d'une spatule.

-La cellule est branchée avec l'alimentation et l'expérience est prête à démarrer.

- Les membranes utilisées ont été préalablement équilibrées Une immersion pendant 24 heures dans une solution de chlorure de Sodium (NaCl) à 0,5 N.
- Pendant les manipulations, les compartiments de la cellule sont alimentés par les solutions suivantes :

- Dans le compartiment receveur (R) : passe 400 mL de solution d'acide Nitrique à 0,1 N.

- les deux compartiments électrodes dans chacun circule 1 L d'acide nitrique à 0,1 N.

- Une pompe péristaltique multitétes avec un débit réglable (40 mL / min) qui permet la circulation des solutions en circuit fermé.
- L'alimentation électrique est obtenue à l'aide d'un générateur qui délivre une tension continue et constante durant toute l'expérience.
- Les tensions appliquées sont (5-10-20 et 30 V).
- Des prélèvements de 5 mL sont effectués chaque jour du compartiment receveur.
- Après chaque prélèvement 5 mL d'acide nitrique à 0,1 N est ajouté au compartiment receveur afin de maintenir le volume toujours à 400 mL.
- la durée de chaque manipulation est de 5 jours.

- les dosages des échantillons sont effectués par spectrométrie d'absorption atomique.
- A la fin de chaque expérience, on vide la cellule et on divise le sol en 11 gâteaux dont l'épaisseur de chacun est de 1 cm pour les essais de la minéralisation. Les compartiments sont rincés avec de l'eau distillée plusieurs fois pour éviter toute rétention qui fausserait les mesures prochaines et les membranes sont conservées dans 200 mL de solution de NaCl.

IV.8. Méthode de dosage

IV.8.1. Principe de la technique

La technique de l'absorption atomique est plus couramment utilisée pour le dosage des métaux lourds. Cette méthode physique d'analyse utilise la propriété qu'ont les atomes neutres d'absorber à une certaine longueur d'onde un quantum d'énergie. Lorsque les atomes d'un élément sont excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de photons, de fréquence bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé à l'état atomique dans une flamme possède également la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F .

Il en résulte une absorption de rayonnement incident liée à la concentration de l'élément considéré.

IV.8.2. Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique comprend essentiellement une lampe à cathode creuse pour chaque métal lourd et d'un ensemble nébuliseur brûleur, air acétylène, un système optique. Il est équipé d'un système informatique pour analyser les données. L'appareil est de marque SCHIMADZU AA-6200 Séries.

IV.8.3. Mode opératoire

On nébulise la solution dans une flamme air-acétylène réductrice sans excès en intercalant de l'eau distillée entre chaque échantillon. On effectue la lecture à la longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser.

IV.8.4. Préparation de la gamme étalon

Avant de procéder au dosage du métal à doser dans les échantillons, il faut d'abord établir une courbe d'étalonnage à partir de solutions de concentrations connues de ce métal (voir annexe 1).

IV.8.5. Condition de dosage de cadmium

L'analyse par absorption atomique nous permet de déterminer la présence de presque soixante éléments chimiques même à l'état de traces métallique (mg/L), et chaque composé correspond à certaines conditions, pour le cadmium elles sont présentées dans le tableau (IV.7)

Tableau IV-7 : Condition de dosage du cadmium

Longueur d'onde (nm)	Fente (nm)	Type de flamme	Sensibilité (PPM)	Limite de détection (PPM)	Atomisation (C°)
228.8	1,2	Air- C ₂ H ₂	0,009	0,002	2050

IV.9. Expression des résultats

IV.9.1. Le taux d'extraction

Le taux d'élimination du cadmium correspond à la concentration finale mesurée dans le receveur par rapport à la concentration initiale déterminée auparavant dans le sol, le taux est exprimé en pourcentage.

$$T_E = \frac{C_f}{C_i} \times 100 \dots\dots\dots(4)$$

C_f : Concentration du cadmium mesurée dans le receveur à la fin de la manipulation.

C_i : Concentration du cadmium initiale adsorbée par le sol.

Chapitre V

I. Caractérisation de l'échantillon

I.1 Paramètre physico-chimiques du sol

Les résultats des mesures des paramètres physico-chimiques du sol sont mentionnés dans le tableau (V-1). Le sol étudié est un sol très acide (pH entre 5 et 5,5). Les valeurs de l'humidité varient entre 15 et 20 et ceci explique que le sol est Sablo-limoneuse.

Le calcaire mesuré au niveau du sol étudié montre que le sol est un sol peu calcaire (entre 0 et 5).

Le sol étudié n'est pas riches en matière organique, les valeurs obtenues varient entre 1,5 et 2,5.

Tableau V-1 Paramètres physico-chimiques du sol

Paramètres	valeurs
pH	5,49 ± 0,075
Conductivité (mS/cm)	60,25±0,02
Calcaire (%)	0,23 ± 0,025
Carbone organique (%)	0,885 ± 0,039
Matière organique(%)	1,52 ± 0,067
Humidité (%en poids)	15±20
Densité tassée (C/cm ³)	1,70
Résistance mécanique (Kgf/cm ²)	15-20

I.2. Composition chimique

Nous avons effectué des analyses par fluorescence X et DRX. La composition chimique élémentaire déterminée est indiquée dans le tableau (V-2)

I.2.1. Analyse élémentaire

Tableau V-2 : Composition chimique des échantillons en % massique

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	PAF	NO ₂
71,1	18,6	1,22	0,39	0,02	0,22	2,6	0,03	0,04	5,48	0,3

Les teneurs des composants du kaolin peuvent varier d'une région d'extraction à une autre,

(Par exemple le kaolin de Murfreesboro, Arkansas (USA) varie légèrement du kaolin de Lewistone, Montana (USA) ou celui de Limoge en France), le kaolin que nous avons choisi pour notre étude est d'origine de Guelma.

I.1.2. L'Analyse par Diffraction des Rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X confirme la présence des mêmes phases trouvées par l'analyse avec la fluorescence X

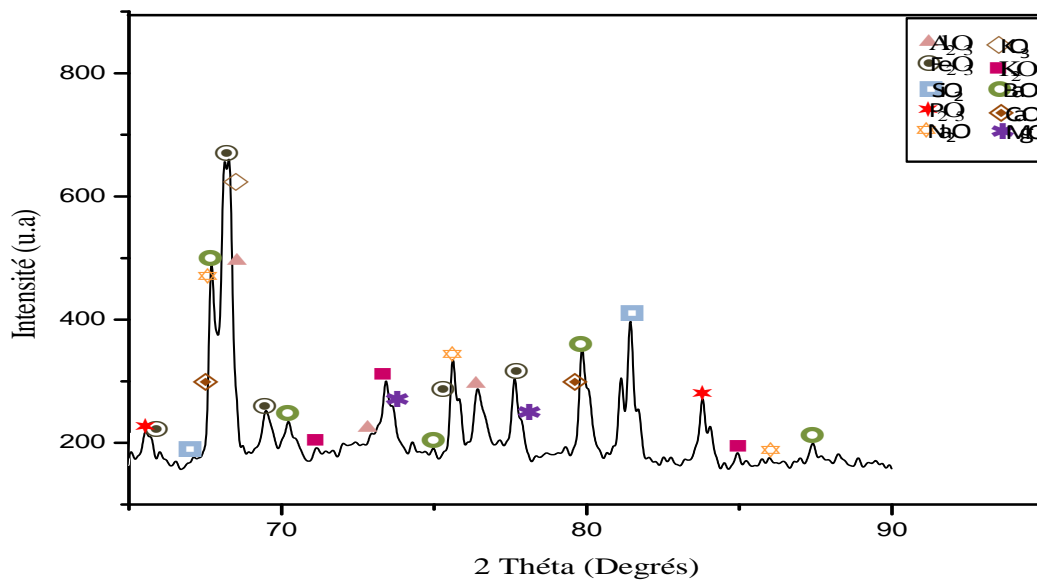


Figure V-1 : Spectre de diffraction des RX de l'échantillon à l'état brut

I.3. Le séchage

-Durcissement : Au fur et à mesure que les pâtes perdent leur eau, elles perdent leur plasticité et deviennent plus rigides, ce qui permet leur manipulation.

- Retrait et perte de poids : l'eau qui s'évapore provoque une perte de poids et une diminution de volume due au rapprochement des particules argileuses. On distingue deux phases :

- **Première phase** : le retrait est proportionnel au poids d'eau éliminée. C'est le départ de l'eau libre (l'eau colloïdale).
- **Deuxième phase** : l'eau s'évapore sans retrait de la pâte, celle-ci devient poreuse, le volume des pores correspond au poids éliminé dans cette phase. C'est le départ de l'eau liée.

I.4. Le broyage

Ce traitement peut être effectué par voie humide ou à sec, ce dernier est celui utilisé dans ce travail.

Broyage à sec : la réduction des dimensions des particules se fait en dans des broyeurs cylindriques à axe horizontal comportant un tambour métallique, et charge de corps broyeurs (billes, cylindres....).

I.5. Le tamisage

Après un séchage et un broyage notre échantillon a subi un tamisage et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V-3)

Tableau V-3 : fractionnements de l'échantillon

Diamètre (μm)	m (g)
D>200	1120
200>D>125	670
125>D>80	1070
80>D>50	665
D<50	500

II. Influence de quelques paramètres physicochimiques sur l'élimination du cadmium

Pour l'étude des différents paramètres nous avons appliqué les conditions opératoires suivantes :

- Une cellule à quatre compartiments.
- deux membranes cationiques de type CMV et une anionique de type AMX, ces membranes ont été équilibrées dans une solution de NaCl pendant 24 heures.
- 200 g de sol à une concentration de $0,548 \text{ mg}_{\text{Cd}}/\text{g}_{\text{sol}}$ sont placés dans le compartiment central.
- Une solution d'acide nitrique à 0,1 M circule dans les compartiments électrode (anodique et cathodique) et le compartiment receveur avec un débit de 40mL/min.
 - le sol et d'une granulométrie $D < 80\mu\text{m}$.
 - le pH de la solution sol est égal à 5.
 - la durée de chaque expérience et de 5 jours.
 - A la fin de l'expérience, le gâteau est partagé en 11 tranches.

- la concentration du cadmium est déterminée dans les différentes tranches et dans la solution du compartiment receveur.

II.1. Influence du voltage appliqué

Nous avons étudié l'influence de la tension appliquée sur l'élimination du cadmium du sol. Les valeurs de tension étudiées sont 5, 10, 20 et 30V.

II.1.1. Évolution de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur

Les résultats de l'analyse de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps sont présentés dans la figure (V-2). On constate qu'au cours de l'opération de l'électromigration, le nombre de moles d'ions métalliques diminue dans le compartiment central et augmente dans le compartiment receveur. Ce résultat montre que l'application du champ électrique conduit bien au transfert par migration d'une partie des cations métalliques du compartiment central au compartiment receveur. Les allures des courbes obtenues avec les quatre tensions étudiées sont proches.

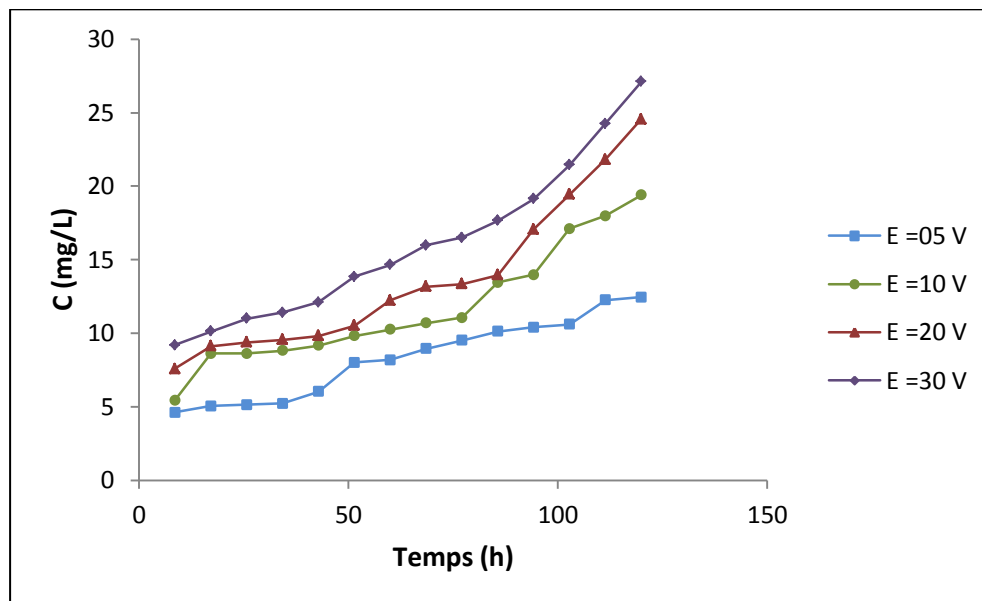


Figure V-2 : Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps

Sur la figure (V-2) les variations de la concentration des ions Cd^{2+} avec le temps à différentes tensions sont présentées. On constate que, plus la tension appliquée est grande plus le nombre de moles transférés est grand.

II.1.2. Taux d'élimination

Les valeurs des taux d'élimination des cations Cd^{2+} du sol à traiter sont regroupées dans la figure (V-3). L'analyse des valeurs portées dans cette figure montre que, le taux d'élimination augmente avec la tension appliquée. Le taux d'élimination le plus élevé (24,69%) a été obtenu pour une tension égale à 30 V.

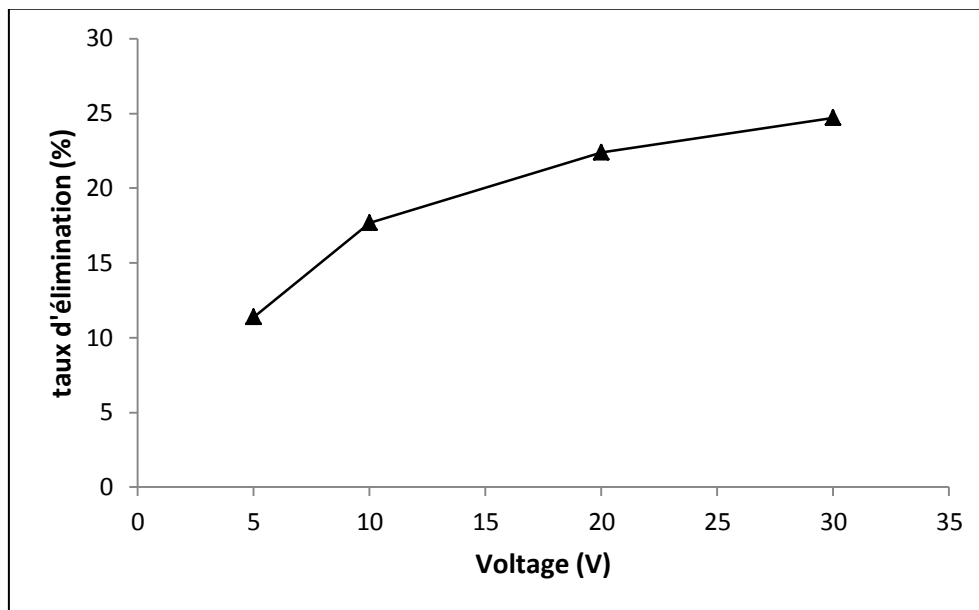


Figure V-3 : Evolution du taux d'élimination en fonction du voltage

D'après l'allure du graphe précédent on constate que plus la tension appliquée évolue plus le taux d'élimination des ions du cadmium du sol augmente, ce taux peut être amélioré en augmentant le temps du traitement, ou bien en optimisant d'autre paramètre, on voit aussi que les taux d'élimination obtenus avec les tensions 20 et 30 V ne sont pas très différents. Dans la suite de ce travail la tension appliquée sera égale à 20 V.

II.1.3 le profil de concentration

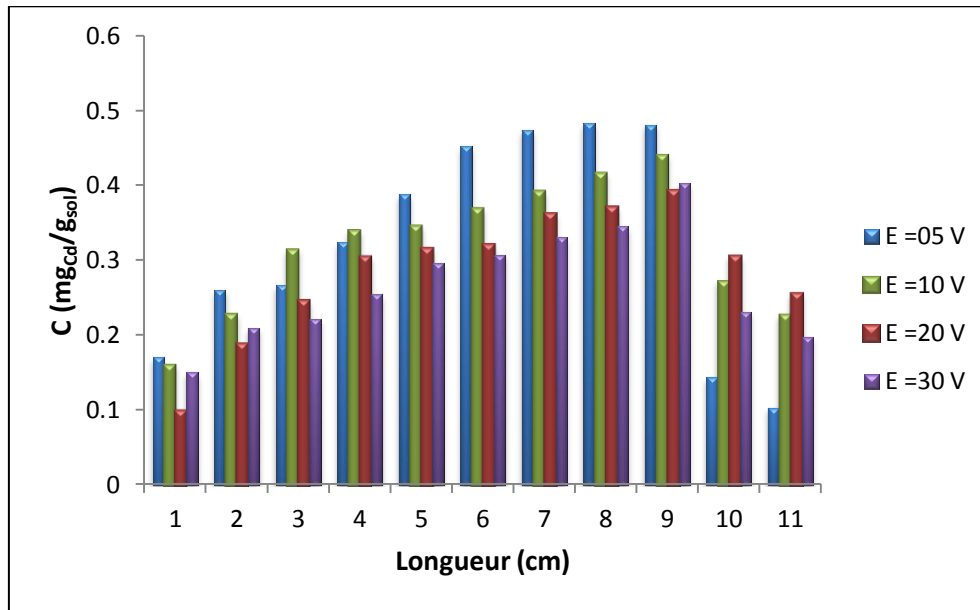


Figure V-4 : Distribution du cadmium le long du compartiment central

L'analyse de la concentration du cadmium dans les différentes tranches du sol nous a permis de dresser un profil de concentration de cadmium allant de l'anode jusqu'à la cathode.

Le profil obtenu est représenté par l'histogramme donné dans la figure (V-4). Nous remarquons qu'à une tension donnée, tout le long de neuf tranches, en allant de l'anode en direction de la cathode la concentration du cadmium dans le sol traité augmente progressivement. Ce résultat montre clairement la migration du cadmium dans le sol sous l'effet du champ électrique. Nous constatons également, sur la figure (V-4) que la concentration du cadmium chute dans les tranches 10 et 11. Nous interprétons ce résultat par l'augmentation de l'électrotransport des ions Cd^{2+} dans les tranches 10 et 11.

En effet les ions H^+ sont des ions compétitifs des ions Cd^{2+} . Comme les tranches 10 et 11 sont proches de la cathode où il y a production des ions OH^- , ces derniers neutralisent les ions H^+ conduisant à l'augmentation du nombre de transport des ions Cd^{2+} . Aussi les ions Cd^{2+} des tranches 10 et 11 sont transférés rapidement dans le compartiment receveur et ces mêmes tranches s'appauvrissent en ions Cd^{2+} .

II.1.4. Le flux

Les flux sont calculés à partir des courbes $n = f(t)$ présentés dans la figure (V-5)

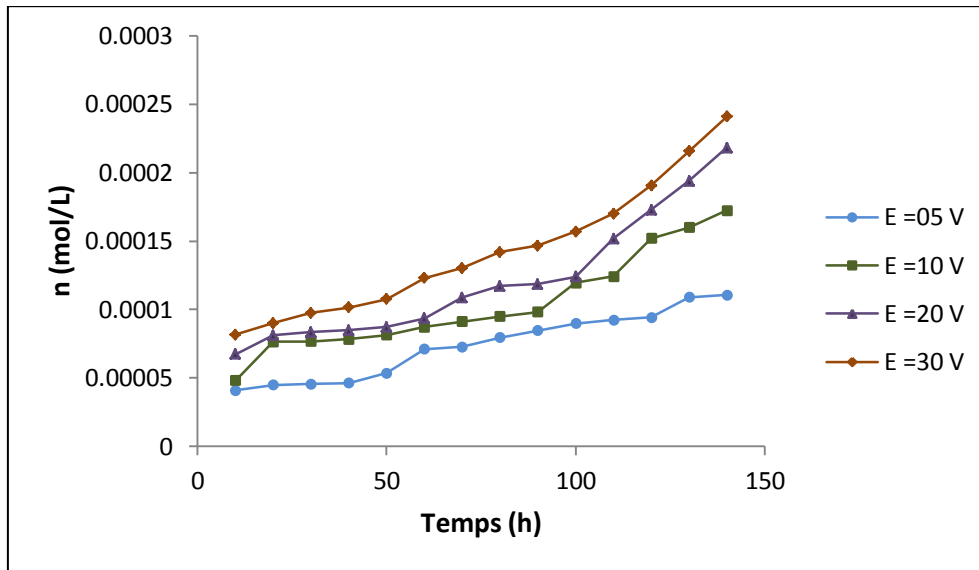


Figure V-5 : Variation de nombre de mole des ions Cd^{2+} dans le compartiment receveur en fonction du temps

Les flux sont calculés par la relation suivante :

$$J = tg \propto \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

La variation du flux des ions Cd^{2+} en fonction de la tension est donnée sur la figure (V-6)

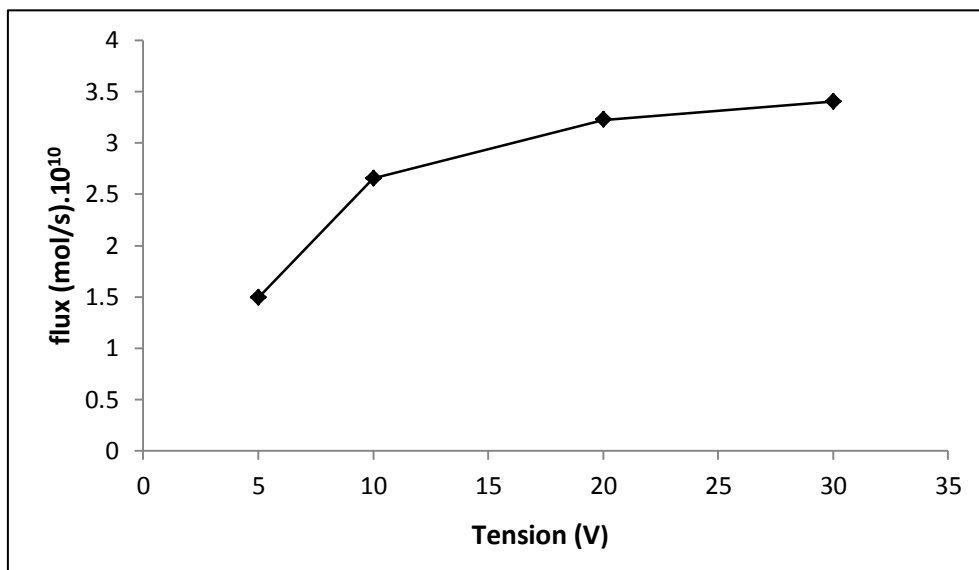


Figure V-6 : Variation de flux des ions Cd^{2+} en fonction de la tension appliquée.

D'après la 'allure du graphe on constate que Le flux de transfert des ions Cd^{2+} augmente lorsque la densité de courant augmente. dans la plage 20-30 V la variation du lux est faible. Nous avons également calculé le nombre de transport des ions Cd^{2+} à partir de la relation

$$t = \frac{Z \cdot F \cdot J}{I}$$

Où

Z : valence de l'ion

F : nombre de faraday (c.mol^{-1})

I : intensité du courant (A)

J : le flux (mol. s^{-1})

Les résultats de calcul du nombre de transport sont exprimés dans la figure (V-7)

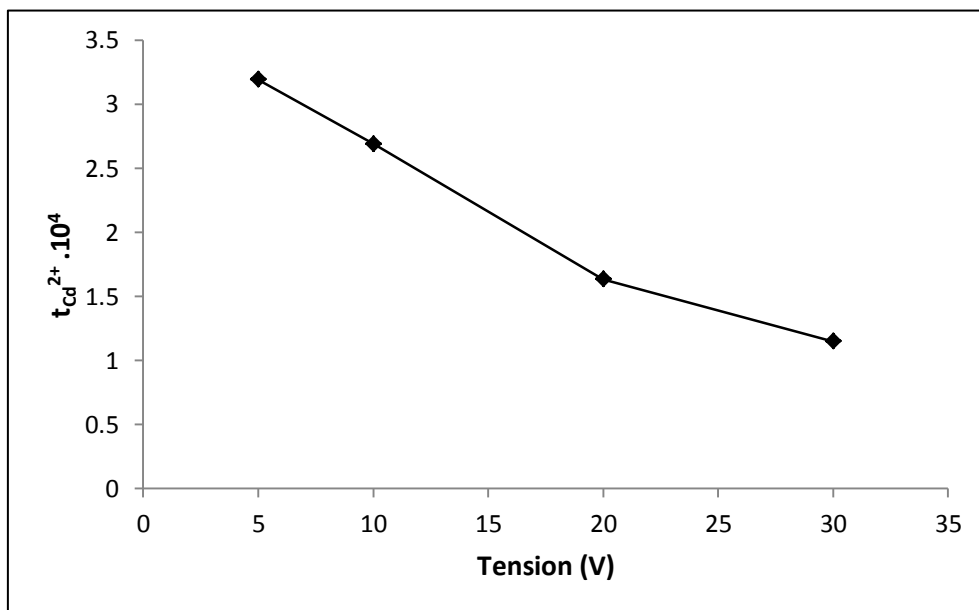


Figure V-7 : Variation de nombre de transport des ions Cd^{2+} en fonction de la tension appliquée

On constate que le nombre de transport diminue avec l'augmentation de la tension appliquée. Dans ses travaux DELIMI [57] a également observé une diminution du nombre de transport avec l'augmentation de la densité de courant. Il explique ce résultat par l'augmentation du flux à contre-courant des co-ions avec la tension appliquée.

II.2. Influence du pH

Nous avons étudié l'influence du pH sur l'élimination du cadmium du sol et son transport dans le compartiment receveur.

- Les valeurs de pH étudiées pour l'élimination cadmium sont : **5 – 4,5 – 1,6-1** et **0,5**.
- la tension appliquée et 20 V

Pour chaque expérience, des prélèvements ont été effectués, les résultats sont illustrés dans la figure (V-8).

II-2-1-évolution de la concentration dans le compartiment receveur

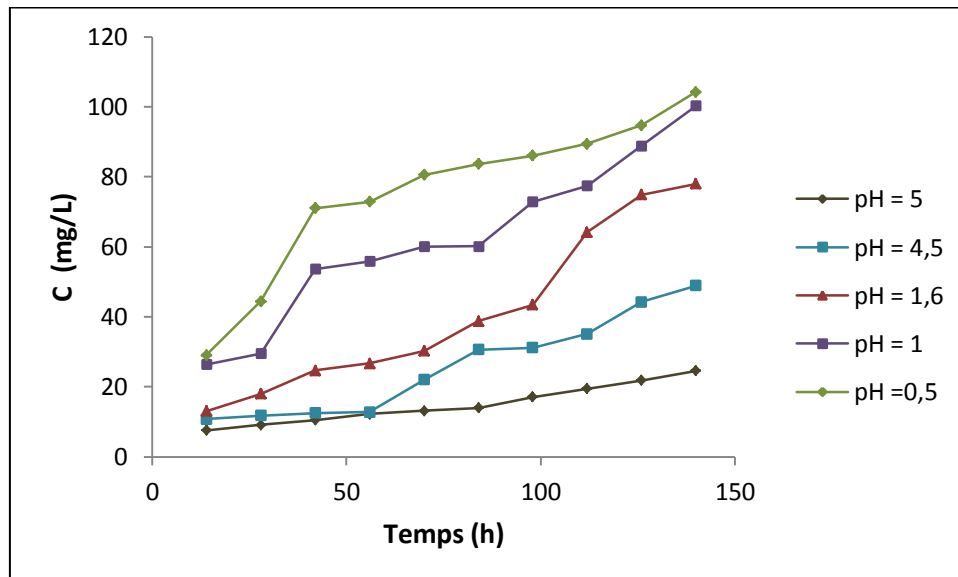


Figure V-8 : Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps

On remarque que pour toutes les valeurs du pH étudié dans cette série d'expériences, la concentration du cadmium dans le compartiment receveur augmente en fonction du temps, et que le nombre de moles des ions du cadmium augmente quand le pH de la solution sol diminue autrement dit plus le milieu est acide plus le nombre de moles des ions Cd^{2+} augmente dans le compartiment receveur.

II-2-2-Taux d'élimination

Les valeurs des taux d'élimination des cations Cd^{2+} du sol à traiter présentées dans la figure (V-9) montrent que l'efficacité procédée s'améliore quand le milieu devient plus acide.

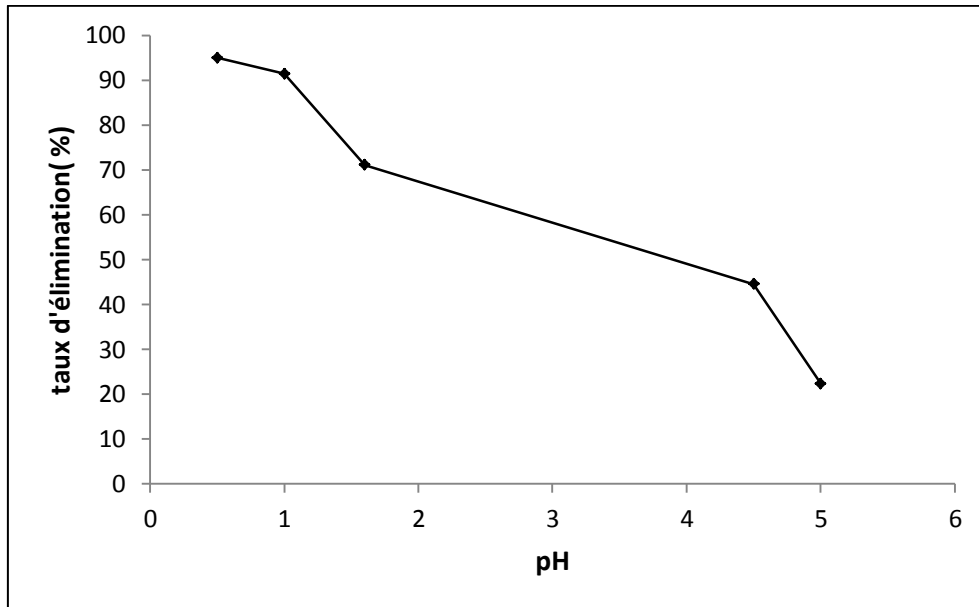


Figure V-9 : Evolution du taux d'élimination en fonction du pH

L'analyse de ces valeurs a montré que, le taux d'élimination augmente avec la diminution du pH. Le taux d'élimination le plus élevé (95,02%) a été obtenu pour un pH égal à 0,5.

On remarque que l'augmentation du pH entraîne une diminution du taux d'élimination du cadmium dans le sol. En effet, plus le milieu est acide plus que le cadmium est dissout sous forme ionique Cd^{2+} , et il sera transporter vers la cathode. La désorption des cations est favorisée par la diminution du pH. La diminution du pH favorise la formation des ions H^+ qui entre en compétition dans l'électromigration avec les ions Cd^{2+} . Cependant, cette diminution du pH conduisant à la formation de charges positives sur le sol, favorisant aussi la désorption des ions Cd^{2+} . Les résultats obtenus semblent indiquer que la désorption prédomine sur la compétition entre les ions.

Dans notre cas, on travaille en circuit fermé où les ions H^+ sont neutraliser par les hydroxydes OH^- , de ce fait on peut parler de l'effet tampon, et le pH du sol reste le même pendant toute l'expérience.

On remarque aussi que pour un pH de 1 et de 0,5 la quantité extraite ne change pas beaucoup, ce qui nous à amener à suivre notre travail en utilisant le pH =0,5.

II.2.3. Profil de concentration dans le sol

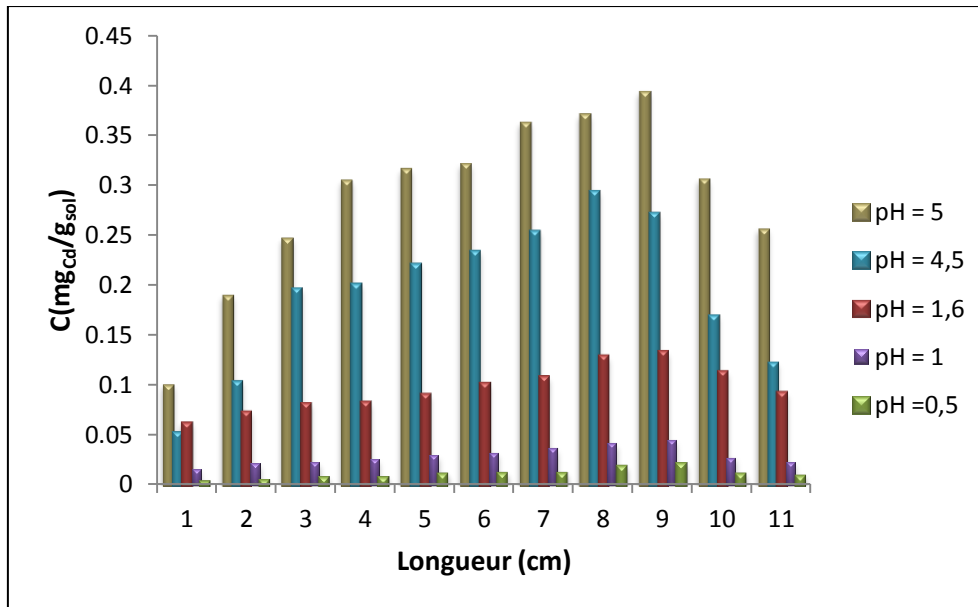


Figure V-10 : Distribution du cadmium le long du compartiment central

Pour les différentes valeurs de pH étudié l'allure du profil de concentration du cadmium dans le sol est identique, une augmentation de la tranche 1 jusqu'à la tranche 9, puis une diminution dans le deux dernières tranche (10 et 11). Il semble que des phénomènes locaux ne sont pas influencés par la variation du pH de la solution de contact.

II.3. Influence de granulométrie du sol

nous avons étudié l'influence de la granulométrie dont les tailles vont de moins 80 μ m jusqu'à des tailles supérieur à 200 μ m.

II.3.1 Influence de la taille des grains sur l'adsorption

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques,...etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation).

La surface du solide concerne la surface externe géométrique et celle interne, engendrée par les fissures, cavernes ou capillaires. En procédant au broyage on augmente cette surface qui sera en contact avec la solution chargée en cadmium.

les résultats de l'étude de l'adsorption des ion Cd^{2+} par le sol à différentes granulométrie sont représentés dans la figure.

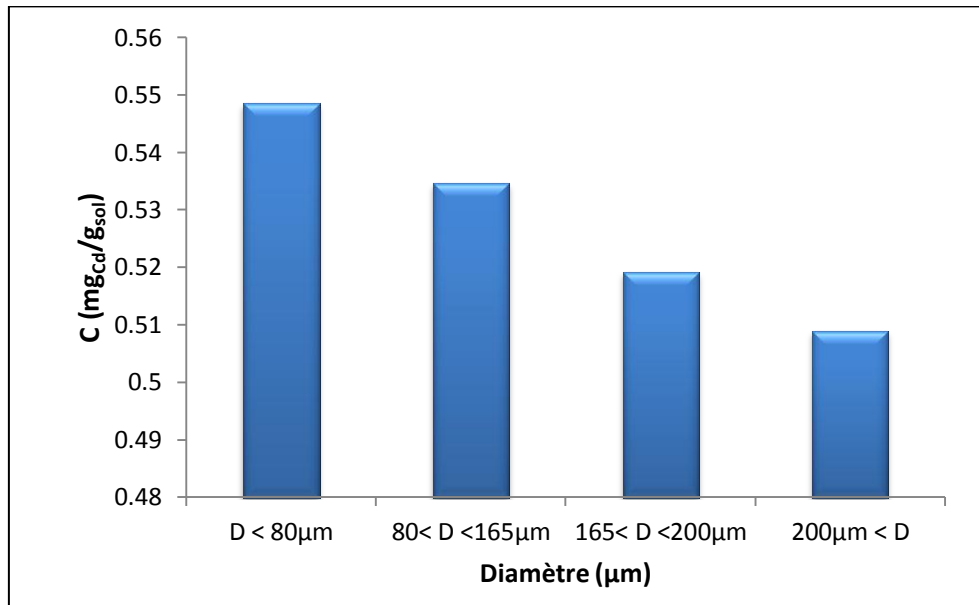


Figure V-11 : Quantité adsorbée en fonction du diamètre

les valeurs présentées dans la figure (V-11) montre que plus le diamètre est grand plus que la quantité adsorbée du cadmium sur le sol est petite et cela est dû à la diminution de la surface spécifique qui est en contact avec la solution polluée.

D'après la figure (V-11) on constate que l'adsorption des ions de cadmium est favorisée pour un diamètre inférieure à $D < 80\mu\text{m}$, et continue a diminué avec l'augmentation de la taille des grains qui constitue le sol à traiter.

II.3.2 Influence de la taille des grains sur l'électromigration du cadmium

- le pH de la solution sol et égale à 0,5.
- Les granulométries étudiées pour l'élimination cadmium sont: $D < 80\mu\text{m}$ - $80 < D < 165\mu\text{m}$ $165 < D < 200\mu\text{m}$ - $200\mu\text{m} < D$.

II.3.2.1. Evolution de la concentration dans le compartiment receveur

Les résultats de l'étude de l'influence de la granulométrie sur le transfert du cadmium sont exprimés par la figure (V-12)

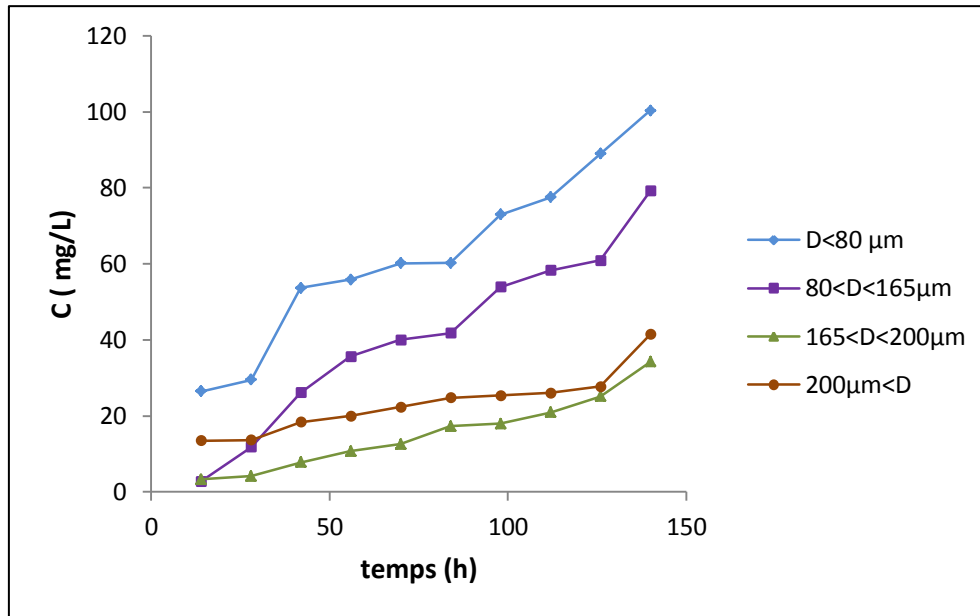


Figure V-12 : Variation de la concentration du cadmium dans le compartiment receveur en fonction du temps

Sur la figure (V-12), on constate que, plus le sol à traiter est de petite granulométrie plus le nombre de moles transférés dans le compartiment receveur est grand, donc petitesse des tailles du grain favorise la dépollution du sol.

II.3.2.2. Taux d'élimination

Les valeurs des taux d'élimination des cations Cd^{2+} du sol à traiter sont exprimées par la figure (V-13). L'analyse de ces valeurs montre que, Le taux d'élimination le plus élevé (91,43%) a été obtenu pour une granulométrie inférieure à $D < 80\mu\text{m}$.

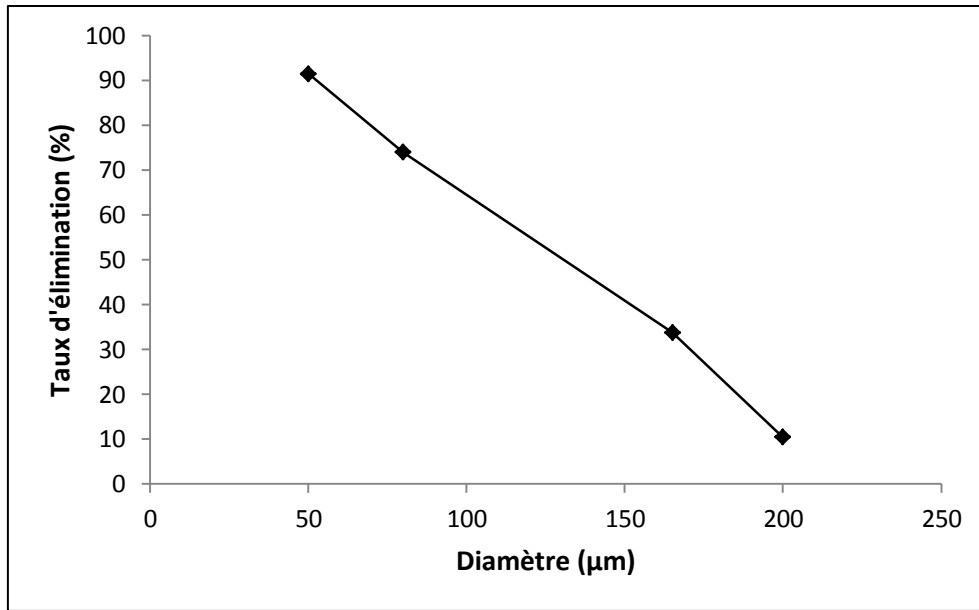


Figure V-13 : Evolution du taux d'élimination en fonction du diamètre

D'après l'allure du graphe (V-13) précédent on constate que plus le sol est formé de grande granulée plus le taux d'élimination des ions du cadmium du sol diminue, pour des grains de l'ordre $D < 80\mu\text{m}$ on parvient à éliminé plus de 91% des ions présente dans le sol, pour une granulométrie supérieur le taux d'élimination est très faible et atteint 10,46 %.

II.3.2.3. Profil de concentration

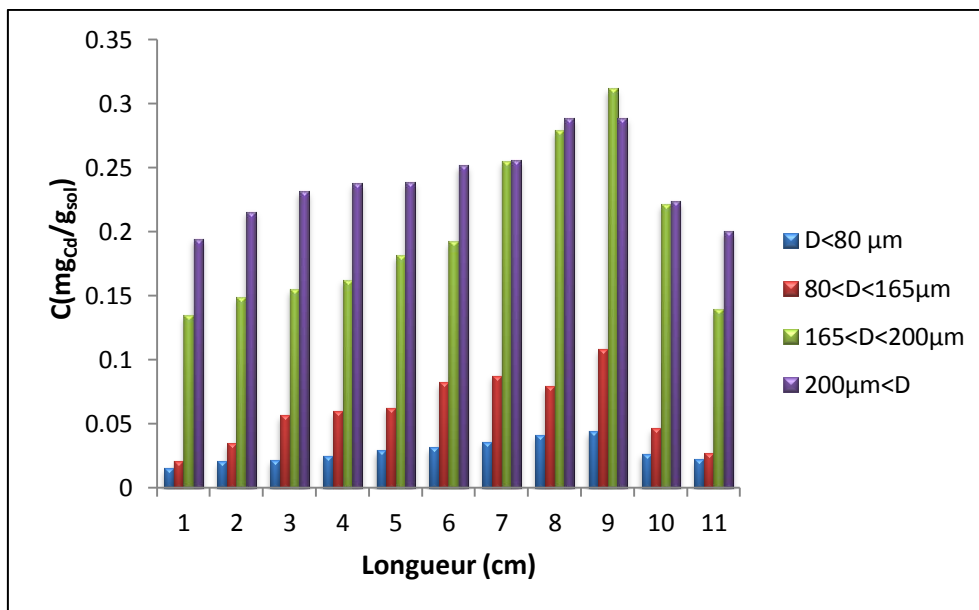


Figure V-14 : Distribution du cadmium le long du compartiment central

Les profils de concentration tracés pour les différentes granulométries montrent que leur allure, comme celles obtenues à différentes tension et pH ne sont pas influencées par les différentes tailles.

Conclusion

Conclusion générale

Dans cette étude nous avons essayé d'optimiser une technique d'élimination du cadmium contenu dans un sol, la technologie choisie est la décontamination par électromigration.

Notre travail porte sur l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur l'efficacité de la migration des ions du cadmium. Dans le sol et le transfert dans le compartiment receveur, et d'on déduire les paramètres optimales qui donne un taux d'élimination le plus élevé en tenant compte de l'aspect énergétique et économique.

Cette étude nous a permis d'optimiser les conditions opératoires assurant une meilleure efficacité de l'élimination du cadmium.

Les résultats trouvés sont les suivants :

- l'augmentation de la tension appliquée conduit à :
 - augmentation du taux d'élimination du cadmium du sol.
 - augmentation du flux de transfert d'ions Cd^{2+} .
 - une diminution du nombre de transport.

Comme tension optimale on a choisi 20 V

- la diminution du pH de la solution au contact du sol s'accompagne par une nette augmentation du taux d'élimination et on arrive à éliminer plus de 95 % du cadmium contenu dans le sol.
- la diminution de la taille des grains favorise l'adsorption des ions Cd^{2+} . La diminution de la taille conduit également à l'augmentation du taux d'élimination du cadmium du sol.

La grosseur des grains crée une résistance et limite le transfert d'ions métallique à partir du sol vers le compartiment receveur.

Pour toutes les études effectuées, nous avons trouvé que l'allure du profil de concentration d'ions du cadmium dans le sol est le même, sur la longueur de 9 cm, la concentration du cadmium augmente, en allant de l'anode vers la cathode. Dans les deux derniers centimètres c'est-à-dire le 10^{ème} et le 11^{ème} on observe une chute dans cette concentration.

Cette chute est due peut être à l'augmentation de la vitesse de transfert d'ions du cadmium dans cette zone où la compétition des protons est moins forte.

Dans notre travail nous avons optimisé une technique de décontamination d'un sol pollué par le cadmium, et qui peut être utilisée pour d'autres substances métalliques.

Comme perspective nous projetons d'étudier l'influence de d'autres paramètres tels que la nature du sol, la concentration du cadmium dans le sol et appliquer les conditions opératoires optimales de décontamination à des échantillons réels contaminés par les rejets industriels.

Bibliographie

Références bibliographiques

- [1]. Norme NF iso 15799, 2004.
- [2]. C. Bliefert and R. Perraud. Chimie de l'environnement. Air, eau, sols, déchets. De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1^{re} édition, 2001.
- [3]. G.Sposito. The chemistry of soil New York: Oxford University press Inc, P 277, 1989.
- [4]. H. Chamayou and J-P. Legros. Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Paris : presse universitaire de France agence de coopération culturelle et technique, P 593, 1989.
- [5]. B.J. Alloway. Heavy metals in soil, P 339, 1992.
- [6]. A. Hazourli. Transport électrocinétique des nitrates et des phosphates dans un sol argileux, thèse de doctorat université Badji Mokhtar Annaba, 2010.
- [7]. I.Y LI and R.S LI. The role clay minerals and the effect of H⁺ ion on removal of heavy metal from contaminated soil. Can Geotech, P 37, P 267-307, 2000.
- [8]. R. van Bladel, HALEN, P. COLLS. Calcium-zinc and calcium-cadmium exchange in suspension of various types of clays, Clay Mineral, Vol 28, P 33-38, 1993.
- [9]. P.H. Bourrelier, and J. Berthelin. Contamination des sols par les éléments traces: les risques et leur gestion. CR. Acc Sci, 42. Lavoisier, Paris 1998.
- [10]. O.V. Singh, S. Labana, G. Pandey, R. Budhiraja, R.K. Jain. Phytoremediation: an overview of metallic ion decontamination from soil. Appl. Microbiol. Biotechnol. P 61, P 405-412, 2003.
- [11]. D. Baize. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, P 408, 1997.
- [12]. M. Robert, and C. Juste. Dynamique des éléments traces de l'écosystème sol. In Club CRIN Environnement et Ministère de l'environnement. Spéciation des métaux dans le sol. Paris: CRIN, 1999.
- [13]. P. M. Godin M.H. Feinberg, C.J. Ducauze. Modeling of soil contamination by air borne lead and cadmium around several emission sources. Environ. Pollution. Vol 10, P 97-114. 1985
- [14]. D.C. Adriano. Trace elements in terrestrial environments: Biochemistry, bioavailability and risks of metals. Springer-Verlag, New York, 2001.
- [15]. A. Loué. Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan, P 45-177, 1993.

- [16] AJM. Baker, PL .Walker, Physiological responses of plants to heavy metals and the quantification of tolerance and toxicity. Chemical Speciation and Bioavailability, P 7-17, 1989.
- [17] H. Babich, and G. Stotzky. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms, Crit. Rev. Microbiol. P 8, P 99-145, 1980.
- [18] L.Y. Li, and R.S. Li. The role of clay minerals and effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soil. Can. J. Geotech/Rev. Vol 37, P 296-307, 2000.
- [19] I. Lamy. Réactivité des matières organiques des sols vis-à-vis des métaux. Journées nationales de l'étude des sols. P 22, 2002.
- [20] H.Christensen, T. Sanders. Cadmium soil sorption at low concentration: 1. effect of time, cadmium load, pH and calcium. Water. Air, soil,pollut., Vol 21,P 105-114, 1984.
- [21]. E. Giller, K. Witter, P.S. Mcgrath. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils. Soil. Biol. Biochem. Vol 30, P 1389-1414, 1998.
- [22].V. Chaignon. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille, 2001.
- [23]. S. Deneux-Mustinet al. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : Influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC, Paris, 2003.
- [24].SM. Peters, M. Habte. Optimizing solution concentration in a peat-based medium for producing mycorrhizal seedlings in containers. Arid Land Research and Management Vol 15 P 359-370, 2001.
- [25] Prokop et al. Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. Environmental Research, P: 119-126, 2003.
- [26] GSR. Krishnamurti, R Naidu. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. Geoderma vol 113, P 17-30, 2003.
- [27]. M. Jalali, ZV. Khanlari. Effect of aging process on the fractionation of heavy metals in some calcareous soils of Iran. Geoderma vol 143, P 26-40, 2008.
- [28]. PR Anderson, TH Christensen. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. Journal of Soil Science. Vol 39 , P 15-22, 1988.
- [29]. HB. Bradl. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. Journal of Colloid and Interface Science. Vol 277, P 1-18, 2004.

- [30]. Fiche toxicologique, institut national de recherche et de sécurité, Paris France. N° 60 édition 2000.
- [31]. MB. McBride. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Science*. Vol 10, P 1-56, 1989.
- [32]. Echeverria et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*. Vol 101, P 275-284, 1998.
- [33]. S. Serrano, F. Garrido, CG. Campbell. Competitive sorption of cadmium and lead in acid soils of Central Spain. *Geoderma*. Vol 124, P 91-104. , 2005.
- [34] J.P. Brun. Procédés de séparation par membranes. Masson, 1998.
- [35] S. Koter et al. Comparative investigations of ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol 153, P 83-90, 1999.
- [36] R. ZENG et al. Modification of a Nafion® ion exchange membrane by a plasma polymerization. *J. of Electroanalytical Chemistry*. Vol 490, P 102-106, 2000.
- [37] J. ZHANG et al. Investigation of the plasma polymer deposited from pyrrole. *Thin Solid Films*. Vol 307, 14-20, 1997.
- [38] M. RAFIK et al. Modification de membrane PVDF par plasma d'acide acrylique et nanofluorobutyléthylène. *European Polymer*. Vol 3, P 1911-1919, 2000.
- [39] F. LIU et al. Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications. *J. of Membr. Sci*. Vol 212, P 213-223, 2003.
- [40] A. MOHAMMED. Etude de la mobilité électrophorétique des oligomères de chitosane et leur fractionnement par électrodialyse avec membrane d'ultrafiltration (EDUF) Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ LAVAL QUÉBEC , 2007.
- [41]. **M.sanchez, J. Violleau.** Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactosérum. Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse 1999.
- [42]. C. Leyval, P. Redon. Rôle de champignons mycorhiziens à arbuscules dans le transfert du cadmium (Cd) du sol à la luzerne (*Medicago truncatula*), thèse de doctorat l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 2009.
- [43]. journals officiels Algérien, 2001-2005.
- [44] P.Guinquin ,T. guangming. Using electrolytes to enhance electrokinetic of heavy metals from electroplating sludge. *Chemical Engineering journal*. Vol 165, P 388-394, 2010.

- [45] A. Al-Hamdan, K.R. Reddy. Transient behavior of heavy metal in soils during electrokinetic remediation. *Science Direct Chemosphere*. Vol 71, P 860-871, 2008.
- [46] R. Buchireddy et al. Electrokinetic remediation of wood preservative contaminated soil containing copper, chromium, and arsenic. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 162, P 490-497, 2009.
- [47] M.T. Alcantara, et al. Electrokinetic remediation of PAH mixture from Kaolin. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 179, P 1156-1160, 2010.
- [48] Y. Ching et al. Electrokinetic remediation of arsenate spiked soil assisted by CNT-Co barrier-The effect of barrier position and processing fluid. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 171, P 563-570, 2008.
- [49] Zhang et al. 2D crossed electric field for electrokinetic remediation of chromium contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. Vol 177, P 1126-1133, 2010.
- [50] P. Marceau et P. Broquet. Importance of the underground heterogeneities in electro-remediation. *Bull Eng Geol Env*. Vol 57, P 377-385, 1999.
- [51] E. Meers, et al. The use of bio-energy crops (zea Mays) to phytoattenuation of heavy metals on moderately contaminated soils: a field experiment. *Chemosphere*. Vol 78, P 35-41, 2010.
- [52] K. Ker et C. Charest. Nickel remediation by AM-colonized sunflower. *Mycorrhizia*. Vol 20, P 399-406, 2010.
- [53] J. Wei Ma et al. Simultaneous removal of 2,4 dichlorophenol and Cd from soils by electrokinetic remediation with activated bamboo charcoal. *Journal of Hazardous Materials*. vol 176, P 715-720, 2010.
- [54] W. Shi et al. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. vol 170, P 1-6, 2009
- [55] K.P. Cunha et al. Cellular localization of cadmium and structural changes in maize plants grown on a cadmium contaminated soil with and without liming. *Journal of Hazardous Materials* .vol 160, P 228-234, 2008.
- [56] H. Wang et al. Bioavailability of cadmium adsorbed on various oxides minerals to wetland plant species *phragmites australis*. *Journal of Hazardous Materials*.vol 167, P 641-646, 2009.
- [57] Apostolos et al. Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*.vol 184, P 547-554, 2010.

[58] R. DELIMI. Propriétés de transport de membranes échangeuses d'anions en présence d'ions organiques. Partie I. Influence de la longueur de la chaîne aliphatique. Académie des Sciences, Série IIc, chimie. Vol 3, P .853-859 ,2000.

Annexes

ANNEXES

1. Etablissement de la courbe d'étalonnage $A = f(C_{Cd})$ pour l'analyse de cadmium

I.1 Réactifs

- Acide nitrique concentré 64% (d = 1,4) ;
- Solution étalon de Cadmium à 1 g.L ;
- Eau bidistillée.

I.2 Préparation de la solution étalon mère (1) de 50 mg.l

À partir de la solution étalon (1 g.L), on prend 2,5 mL et on ajoute 1 mL d'acide nitrique concentré et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 50 mL.

I.3 Préparation de la solution étalon mère (2) de 10 mg.l

À partir de la solution étalon (50 mg.L), on prend 20 ml et on ajoute 1 mL d'acide nitrique concentré et on complète avec de l'eau bidistillée jusqu'à 100 mL.

I.4 Préparation des solutions filles

Les solutions étalons filles utilisées pour établir la courbe d'étalonnage ont été préparées selon le tableau suivant :

Tableau (1) : Préparation des solutions étalon pour établir la courbe d'étalonnage

Numéro des fioles	T	I	II	III	IV
Volume de solution étalon de cadmium à 10 mg/L (mL)	0	1	2	4	10
Acide nitrique (mL)	1	1	1	1	1
Eau distillée (mL) q.s.p	100	100	100	100	100
Correspondance en mg.L^{-1} de Cd^{2+}	0	0,1	0,2	0,4	1

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (2): Les absorbances du cadmium en fonction de concentration

C_{Cd} (mg/L)	0.1	0.2	0.4	1
Abs	0,0178	0,0356	0,0765	0,1967

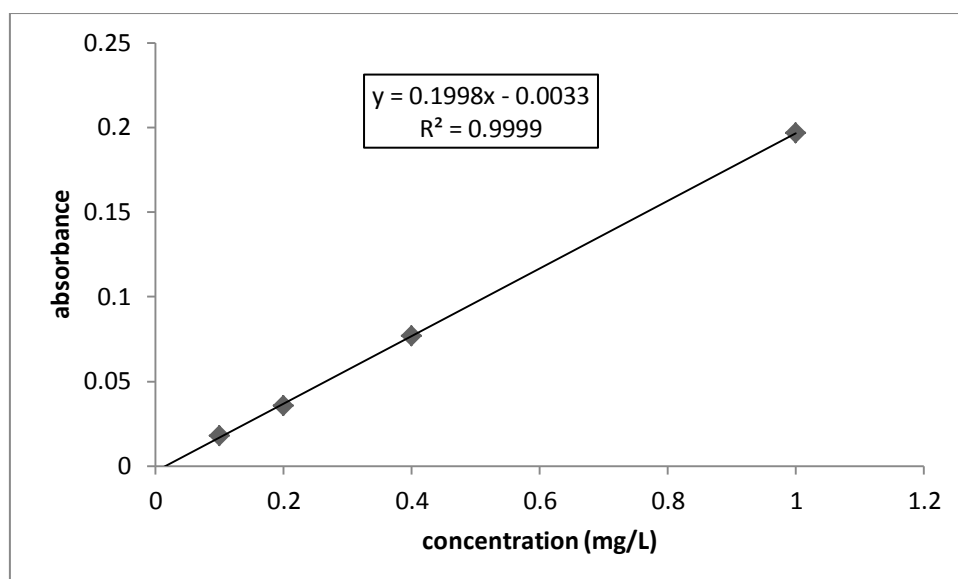


Figure (1) : Courbe d'étalonnage du cadmium

Tableau (3) valeurs des prélèvements pour l'étude de l'influence de la tension

	E =05 V	E =10 V	E =20 V	E =30 V
Prélèvements	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L
R ₁	4,6	5,418	7,58	9,18
R ₂	5,052	8,614	9,116	10,116
R ₃	5,142	8,618	9,382	10,982
R ₄	5,218	8,806	9,554	11,412
R ₅	6,034	9,15	9,808	12,108
R ₆	8,006	9,81	10,518	13,842
R ₇	8,176	10,26	12,222	14,642
R ₈	8,938	10,692	13,176	15,976
R ₉	9,512	11,046	13,34	16,5
R ₁₀	10,11	13,4422	13,95	17,65
R ₁₁	10,392	13,968	17,07	19,134
R ₁₂	10,596	17,1	19,444	21,444
R ₁₃	12,26	17,984	21,806	24,246
R ₁₄	12,452	19,392	24,548	27,096

Tableau (4) valeur de la distribution du cadmium dans le sol pour l'étude de l'influence de la tension

	E =05 V	E =10 V	E =20 V	E =30 V
Long (cm)	[C]mg_{cd}/g_{sol}	[C]mg_{cd}/g_{sol}	[C]mg_{cd}/g_{sol}	[C]mg_{cd}/g_{sol}
X ₁	0,17021	0,1608	0,1	0,1504
X ₂	0,26063	0,22871	0,1893	0,2087
X ₃	0,26595	0,314	0,2466	0,2213
X ₄	0,32446	0,3396	0,3046	0,254
X ₅	0,38829	0,3455	0,31567	0,2961
X ₆	0,45212	0,3693	0,32092	0,3074
X ₇	0,47468	0,392	0,3625	0,3317
X ₈	0,48404	0,4165	0,37032	0,3448
X ₉	0,48103	0,4405	0,3932	0,4036
X ₁₀	0,14351	0,2722	0,30546	0,2312
X ₁₁	0,10265	0,22772	0,25582	0,198

Tableau (5) valeurs des prélèvements pour l'étude de l'influence de la tension

	pH=5	pH = 4,5	pH = 1,6	pH = 1	pH =0,5
Prélèvements	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L
R₁	7,58	10,808	13,064	26,464	29,08
R₂	9,116	11,818	17,972	29,494	44,44
R₃	9,554	12,524	24,646	53,636	71,1
R₄	10,518	12,828	26,666	55,858	72,92
R₅	12,222	22,02	30,302	60,1	80,6
R₆	13,176	30,606	38,786	60,202	83,64
R₇	17,07	31,212	43,434	72,9292	86,06
R₈	19,444	35,15	64,242	77,494	89,48
R₉	21,806	44,242	74,948	88,938	94,74
R₁₀	24,548	48,888	77,978	100,302	104,24

Tableau (6) valeur de la distribution du cadmium dans le sol pour l'étude de l'influence de la tension

	pH = 4,5	pH = 1,6	pH = 1	pH = 0,5
Long (cm)	[C]mg _{cd} /g _{sol}	[C]mg _{cd} /g _{sol}	[C]mg _{cd} /g _{sol}	[C]mg _{cd} /g _{sol}
X ₁	0,0533	0,0625	0,0158	0,0039
X ₂	0,1037	0,0732	0,0208	0,0051
X ₃	0,1962	0,0817	0,0220	0,0074
X ₄	0,2009	0,0827	0,0255	0,0077
X ₅	0,2212	0,0906	0,0292	0,0112
X ₆	0,2339	0,1015	0,0316	0,0116
X ₇	0,2539	0,1077	0,0363	0,0117
X ₈	0,2936	0,1281	0,0414	0,0182
X ₉	0,2716	0,1329	0,0442	0,0208
X ₁₀	0,1698	0,1132	0,0269	0,0108
X ₁₁	0,1226	0,0925	0,0224	0,0091

Tableau (7) valeurs des prélèvements pour l'étude de l'influence de la tension

	D<80 μm	80<D<165μm	165<D<200μm	200μm<D
Prélèvements	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L	[C]mg/L
R ₁	26,464	2,772	3,336	13,46
R ₂	29,494	11,826	4,178	13,66
R ₃	53,636	26,086	7,76	18,384
R ₄	55,858	35,652	10,746	20
R ₅	60,1	40	12,536	22,306
R ₆	60,202	41,738	17,312	24,73
R ₇	72,9292	53,912	17,91	25,384
R ₈	77,494	58,26	20,894	26,038
R ₉	88,938	60,868	25,074	27,692
R ₁₀	100,302	79,13	34,208	41,46

Tableau (8) valeur de la distribution du cadmium dans le sol pour l'étude de l'influence de la tension

Long (cm)	D<80 μm	80<D<165 μm	165<D<200 μm	200 μm <D
	[C]mg _{cd} /g _{sol}	[C]mg _{cd} /g _{sol}	[C]mg _{cd} /g _{sol}	[C]mg _{cd} /g _{sol}
X ₁	0,0158	0,020717	0,135	0,1947
X ₂	0,0208	0,0347	0,1485	0,2158
X ₃	0,0220	0,05678	0,1552	0,2317
X ₄	0,0255	0,0597	0,16253	0,2375
X ₅	0,0292	0,063	0,1815	0,2387
X ₆	0,0316	0,0826	0,1925	0,2519
X ₇	0,0363	0,088	0,2552	0,25625
X ₈	0,0414	0,07978	0,2791	0,2884
X ₉	0,0442	0,10852	0,3118	0,2889
X ₁₀	0,0269	0,04673	0,2217	0,224
X ₁₁	0,0224	0,02739	0,13962	0,2004

Tableau(9) variation du flux en fonction de la tension

Tension (V)	5	10	20	30
J (mol/S) .10 ⁻¹⁰	1,491	2,652	3,223	3,403

Tableau(10) variation du nombre de transport en fonction de la tension

Tension (V)	5	10	20	30
Nombre de transport 10 ⁻⁴	3,194	2,691	1,635	1,151