

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ecole Nationale Polytechnique
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات



Mémoire de Magister

Spécialité : « Ingénierie & Environnement »

Option : « Gestion & Protection de l'Environnement »

Thème

**Evaluation de la rétention du Chrome Hexavalent et
Trivalent dans le sol de la région d'Ain Oussera**

Présenté par : **M. REBHI Abdelghani El Mahdaoui.**

Soutenu le 23 Mai 2010, devant le jury :

Président : **M. MAMMERI Nabil**, Professeur (ENP, El Harrach)
Encadreur : **Mme. MOUHOUCHE Fazia**, Maître de conférences (ENSA, El Harrach)
Examinateur : **M. LOUNICI Hakim**, Professeur (Université de Tizi Ouzou)
Examinateur : **M. BELLAL Mohamed**, Professeur (ENSA, El Harrach)
Examinateur : **M. HANINI Salah**, Professeur (Université Yahia Farès de Médéa)
Invité : **M. BOUZIDI ABDELKADER**, Chargé de recherche (CRNB)

Dédicaces

A mes Chers Parents,

Qui grâce à eux, j'ai pu arriver à ce que je suis;

A ma femme et mes enfants,

A mon frère et mes sœurs.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier **Dieu tout Puissant**, qui ma donné la force, la volonté, le courage et surtout la patience, pour bien mener à terme ce travail.

Toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse : Madame **Mouhouche Fazia**, Maître de conférences à l'école nationale supérieure d'agronomie d'Alger , et Monsieur **Bouzidi Abdelkader** Chargé de recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Birine, pour avoir accepté d'encadrer ce travail.

Je remercie également Monsieur **Mammeri Nabil**, Professeur à l'école nationale Polytechnique, qui a bien accepté d'assurer la Présidence de mon jury, ainsi que Messieurs : **M. Bellal**, Professeur à l'école nationale supérieure d'agronomie, **S. Hanini** Professeur à l'Université Yahia Farès de Médéa, et **H. Lounici** Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, pour avoir accepté de juger ce modeste travail.

Mes remerciements vont aussi au Professeur **A. Bali** coordonnateur de l'Ecole Doctorale, ainsi qu'à l'ensemble du corps enseignant de la Post-Graduation de l'Ecole Nationale Polytechnique, auprès desquels j'ai souvent pu trouver réponses à mes questions.

Sans pouvoir, malheureusement, recenser tous ceux et celles qui participent à rendre meilleur mon environnement de travail, je voudrais adresser un merci particulier à Messieurs Kerris Abdelmoumen et Banazza Abdelhafid respectivement Directeur général et Secrétaire général du CRNB.

J'associe à ces remerciements, mes collègues avec qui j'ai eu le plaisir de travailler : N. Boucherit, F. Arbaoui, F. Rebhi, S. Amzert, Mme W. Merrouche, Abderrahmane Brahimi, A. Ararem, S. Saadi, M. Bellabas, F. Khechekhouche, B. Mohamedi, D. Khelfi, M. Touiza..., sans oublier mes collègues de l'Ecole Doctorale « Ingénierie & Environnement » Première Promotion : M^{me} Khodja Zahra, M^{me} Douag Nassima, Benyoucef Nabil, Kernani Reda, Hariti Mohamed, Ghribi Fethi, M^{elle} Faiza Mhamedi, Ahmida Attia, Salah Haji, M.Chelali, Kacem Benaomar, Benahmed Bayzid, Boulanouar Benazouzi, et Mme. M. Mezaguer.

Mes remerciements vont aussi à mes étudiants ainsi qu'à mes collègues enseignants de l'Université de Djelfa : A. Fechar, M. Mokhtari, A. Harchaoui, N. Charak, A. Brahimi, M. Lahrach, enseignants à l'Université de Djelfa, leurs conseils et surtout leur amitié, a beaucoup d'importance pour moi.

Enfin, mes sentiments vont également à mes amis Djamel, Bouamama, Chems Eddine, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé:

L'objectif de ce travail est d'abord de permettre une meilleure compréhension de l'action des sols à réduire l'impact de la pollution aux métaux lourds, ensuite d'évaluer l'aptitude du sol de la région d'Ain Oussera, à adsorber le chrome sous ses deux formes les plus abondantes, en utilisant la méthode statique ou batch. Cette méthode consiste à étudier et quantifier en réacteur discontinu la rétention du chrome total dans le sol, exprimée dans notre cas par le coefficient de distribution Kd.

La technique des radiotraceurs utilisée dans notre travail pour évaluer la rétention, consistait à contaminer le sol par une substance de chrome irradié, et de ce fait un grand nombre de mesures a dû être traité pour avoir l'activité en amont et en aval.

Les effets du pH, de la température et de la concentration initiale de polluants ont été étudiés. Le pourcentage d'adsorption maximale atteint pour le chrome (III) et (VI) était respectivement de 90% et 27%.

Mot clés : Sol ; Métaux lourds ; adsorption ; Méthode Batch ; radiotraceurs.

Abstract:

The objective of this work is to first allow a better understanding of the action of soil to reduce the impact of heavy metal pollution, then assess the suitability of the soil in the region of Ain Oussera, retain chromium in its two most abundant forms, using the static or batch method. This method is to study and quantify in batch reactor retention of total chromium in soil, expressed in our case the distribution coefficient Kd.

Radiotracer technique used in our work to evaluate retention was to contaminate the soil with irradiated chromium substance, and thus a large number of measures have been treated for activities upstream and downstream.

Effects of pH, temperature and initial concentration of pollutants were studied. The percentage adsorption reaches maximum for chromium (III) and (VI) was respectively 90% and 27%.

Keywords: Soil; Heavy metals; Adsorption; Batch method; Radiotracers.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو أو لا السماح لفهم أفضل لعمل التربة في الحد من تأثير التلوث بالمعادن الثقيلة، ثم تقييم مدى ملائمة التربة لامتصاص هذه الملوثات في منطقة عين وسارة. يوجد الكروم في شكلين الأكثر وفرة Cr^{6+} و Cr^{3+} ، وذلك بالاستخدام الثابت أو الأسلوب الدفعي. هذا الأسلوب هو لدراسة وقياس الأداء في امتصاص الكروم الكلي في التربة.

دراسات امتصاص المعادن الثقيلة وخاصة الكروم، أظهرت أن تأثير الظواهر للاحتفاظ بهم في التربة هي أساسا خصائص فيزيائية وكيميائية خاصة بالتربة (درجة الحموضة ودرجة الحرارة وقوة الأيونية، وطبيعة التربة...). تقنية الراديوتراسر المستخدمة في عملنا هذا لتقييم الأداء هي تلوين التربة بمادة الكروم المشع، وبالتالي عدد كبير من التدابير يتم معالجتها بأنشطة المنبع والمصب.

آثار الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة وتركيز الملوثات الأولية تمت دراستها. و يصل الحد الأقصى لنسبة الامتزاز للكروم (الثالث) و (السادس) كانت على التوالي 90 % و 27 %.

الكلمات المحورية : التربة، المعادن الثقيلة، امتزاز، طريقة الدفعي، تقنية الراديوتراسر.

Sommaire

Introduction générale

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Pollution des sols

1.1 Introduction.....	15
1.2 Composition du sol.....	15
1.3 Capacité d'échange cationique du sol.....	17
1.4 Polluants présents dans les sols.....	18
1.5 Impact de la pollution des sols.....	18

Chapitre 2 : Les métaux lourds

2.1 Introduction.....	20
2.2 Sources des métaux lourds.....	21
2.3 Toxicité des métaux lourds.....	22
2.3.1 Le cadmium.....	23
2.3.2 Le plomb.....	24
2.3.3 Le Zinc.....	25
2.3.4 Le Nickel.....	25
2.3.5 Le cuivre.....	26
2.3.6 L'aluminium.....	26
2.3.7 L'arsenic.....	27
2.3.8 Le Mercure.....	27
2.3.9 Le vanadium.....	28
2.3.10 Le cobalt.....	28
2.4 Le Chrome.....	29
2.4.1 Introduction.....	29
2.4.2 Sources de la pollution du chrome.....	29
2.4.3 Propriétés chimiques du chrome.....	30
2.4.4 Toxicité du chrome.....	32

Chapitre 3 : Analyse par activation neutronique

3.1 Principe de l'analyse :.....	37
3.2 Détermination de la teneur d'un élément.....	37
3.3 Limites de détection pour l'analyse par activation neutronique :.....	38
3.4 Caractéristiques de la NAA :.....	39
3.5 Critères de choix de l'analyse pour les métaux lourds :.....	40
3.6 Domaines d'applications de la NAA :.....	40
3.7 La Spectrométrie gamma.....	41

Chapitre 4 : L'adsorption

4.1 Introduction.....	43
4.2 Quelques définitions sur l'adsorption.....	43
4.2.1 L'adsorption physique (adsorption non spécifique) :	43
4.2.2 L'adsorption chimique (adsorption spécifique) :	43
4.2.3 Nature du mode d'adsorption.....	44
4.2.4 Principaux facteurs influençant l'adsorption	44
4.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	45
4.3.1 Isotherme de Freundlich	45
4.3.2 Isotherme de Langmuir	46
4.4 Elimination du chrome par les matériaux naturels	47

Partie II : EXPERIMENTATION

Chapitre 5 : Matériels et Méthodes

5.1 Introduction.....	52
5.2 Méthodes et techniques utilisées pour l'évaluation de l'adsorption	52
5.2.1 Choix du site et Données climatologiques	52
5.2.2 Caractérisation des échantillons du sol.....	54
5.2.3 Technique des radiotraceurs.....	55
5.2.4 Evaluation de l'adsorption du Chrome dans le sol.	58
5.2.5 Mesure du coefficient de distribution (Kd)	60
5.2.6 Spectrométrie Gamma appliquée à l'évaluation de l'adsorption.	61

Chapitre 6 : Résultats et discussions

6.1 Caractérisation des échantillons du sol	63
6.1.1 Analyse granulométrique	63
6.1.2 Analyse par activation neutronique	65
6.1.3 Caractérisation du sol par DRX.....	66
6.1.4 Caractérisation du sol par FTIR.	68
6.2 Evaluation de l'adsorption.....	71
6.2.1 Cinétique d'adsorption	71
6.2.2 Effet du pH	71
6.2.3 Effet de la température.....	72
6.2.4 Effet de la concentration initiale.	74
6.2.5 Effet de la dose d'adsorbant	74
6.2.6 Isotherme d'adsorption.....	75
6.2.7 Modèle de Freundlich.....	76

Conclusion générale	79
----------------------------------	----

Annexes	82
----------------------	----

Références bibliographique	84
---	----

Liste des figures

Fig. 1 : Composition moyenne des sols	17
Fig. 2 : Climagramme d'Emberger.....	53
Fig. 3 : Spectre gamma d'une solution de chrome tracée par ^{51}Cr	58
Fig. 4 : Répartition granulométrique du sol de la région Est	63
Fig. 5 : Répartition granulométrique du sol de la région Ouest	63
Fig. 6 : Répartition granulométrique du sol de la région Nord	64
Fig. 7 : Répartition granulométrique du sol de la région sud	64
Fig. 8 : Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région Est du site	66
Fig. 9 : Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région ouest du site.....	67
Fig. 10 : Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région Nord du site.....	67
Fig. 11 : Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région Sud du site	68
Fig. 12 : Spectre infrarouge du Sol de la région Est du site	69
Fig. 13 : Spectre infrarouge du Sol de la région Nord du site.....	69
Fig. 14 : Spectre infrarouge du Sol de la région Ouest du site	69
Fig. 15 : Spectre infrarouge du Sol de la région Sud du site	70
Fig. 16 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du Chrome	71
Fig. 17 : Influence pH sur l'adsorption du Chrome	72
Fig. 18 : Influence de la température sur l'adsorption du Chrome	73
Fig. 19 : Influence de la concentration sur l'adsorption du Chrome.....	74
Fig. 20 : Influence de la dose sur le taux de rétention du Chrome.....	75
Fig. 21 : Isotherme d'adsorption du chrome sur le sol	75
Fig. 22 : Modèle d'isotherme de Freundlich	77
Fig. 23 : Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich	77

Liste des tableaux

Tableau 1: Classification des polluants majeurs dans le sol	18
Tableau 2: Classification des oligo-éléments et des contaminants stricts....	21
Tableau 3: Effets toxiques du Nickel chez l'homme	26
Tableau 4: Concentrations moyennes du chrome dans différents minéraux.....	29
Tableau 5: Effets toxiques du Chrome chez l'homme	34
Tableau 6: Limites de détection en analyse par activation neutronique.....	39
Tableau 7: Résultats d'analyse par activation neutronique.....	65
Tableau 8: Calcul des paramètres thermodynamiques	73

Introduction Générale

Le développement technologique de l'industrie et de l'agriculture a toujours été accompagné inévitablement par des problèmes de pollution de l'environnement.

Depuis près de 30 ans, plusieurs actions internationales tentent de préserver l'environnement en visant notamment la réduction de sa pollution. La conférence des Nations Unies sur l'environnement de Stockholm en juin 1972 a été l'événement qui a donné à l'environnement un intérêt au niveau international, reconnaissant sa protection et la gestion efficace des ressources naturelles comme des soucis primordiales. Cette conférence a conduit à la création dans de nombreux pays, des ministères de l'environnement tels que l'on connaît actuellement. En 1992, le sommet de la Terre de Rio, Conférence des Nations Unies sur l'environnement et le développement a mis l'accent sur la mondialisation des problèmes de pollutions et la nécessité d'une action internationale concertée. Le sommet suivant, réunissant à Kyoto, en 1997 la plus part des pays du globe, a débouché sur la définition d'un protocole engageant les différents pays à limiter et réduire les effets de serres. Ceux de Johannesburg, en août et septembre 2002 ont aboutit à une série de mesures pour réduire la pauvreté et protéger l'environnement.

Des quantités importantes de substances chimiques polluantes arrivent et engendrent une contamination de tous les compartiments de l'environnement. De ces derniers, le sol par sa pollution longtemps ignorée et moins considérée comparativement à celle de l'eau et de l'air, est devenu depuis peu la préoccupation majeure des pouvoirs publics, en raison des effets toxiques révélés sur la santé des êtres vivants.

La pollution du sol par les métaux lourds, occupe une place primordiale dans le contexte global de la protection de l'environnement, du fait que le sol a un certain pouvoir de se comporter comme un réservoir d'accumulation des polluants métalliques durant des années avant l'apparition de leurs effets néfastes.

De nombreuses activités anthropologiques sources de métaux lourds, peuvent affecter la qualité des sols, à l'égard de l'industrie métallurgique ou des pratiques agricoles : l'utilisation d'engrais et des pesticides générant des produits variés dont certains métaux lourds nocifs, qui se retrouvent ensuite facilement dans la chaîne alimentaire par introduction dans les plantes ou dans les eaux de consommation.

La pollution atmosphérique par les métaux lourds due aux émissions gazeuses et particulaires de la combustion des végétaux, du pétrole, extraction des minerais, processus industriels, incinérateurs, de l'industrie chimique, ou de la production de matière première, conduit à polluer aussi les sols par dépôt sec, ou par précipitation humides en des échelles de différentes distances selon la taille des particules, les conditions atmosphériques et l'altitude des émissions.

A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème. Ces dernières années, le développement de la biologie moléculaire a largement contribué à la découverte de la diversité microbienne, de son rôle dans le sol, et des changements induits par la présence des métaux lourds : sachant que la santé du sol et le maintien de sa productivité dépendent en grande partie des organismes vivants qui le peuplent et qui affectent le recyclage et la biodisponibilité des composés organiques et non organiques majeurs dans leur recherche constante de nourriture et de sources d'énergie.

Parmi les principaux métaux lourds générés par les activités industrielles, le chrome pose effectivement des problèmes particulièrement préoccupants. Il est largement utilisé dans plusieurs secteurs industriels : l'industrie métallurgique et chimique, tels que la teinture des textiles, l'industrie de la céramique, des verres, des tanneries.

Le chrome est présent dans l'environnement principalement sous deux formes : le Cr^{3+} (plus stable) et le Cr^{6+} (oxydant puissant). Ce dernier, que l'on retrouve dans les rejets industriels, est très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Sa réduction en Cr^{3+} permet de limiter sa mobilité et sa toxicité.

Par nature non biodégradable, le chrome présente une forte écotoxicité et pourrait être impliqué dans de nombreuses pathologies (atteinte du système nerveux, du foie, des reins...). Son ingestion se fait en général de manière chronique (petites quantités pendant plusieurs années) provoquant des troubles qui commencent par des malaises puis s'amplifient pour aboutir à des cancers. (Romina et al., 2009)

Toutefois, en faibles quantités (à l'état de traces), le chrome trivalent est connu comme étant un élément essentiel dans le métabolisme protéique, lipidique, et glucidique des mammifères, et le chrome hexavalent perturbe ces fonctions métaboliques par inhibition de leur activité enzymatique. Le chrome trivalent peut aussi devenir un métal toxique dans l'eau et s'oxyde en chrome hexavalent, en présence d'oxygène dissous, ou suite à un traitement par chloration. (*Stanley, 2001*)

L'objectif de ce travail est d'abord de permettre une meilleure compréhension de l'action des sols à réduire l'impact de la pollution aux métaux lourds, ensuite évaluer l'aptitude du sol de la région d'Ain Oussera, à retenir le chrome sous ses deux formes les plus abondantes, en utilisant la méthode statique ou batch. Cette méthode consiste à étudier et quantifier en réacteur discontinu la rétention du chrome total dans le sol.

Les études réalisées sur l'adsorption des métaux et en particulier le chrome ont montré que les phénomènes qui influencent leur rétention sur les sols sont principalement les propriétés physico-chimiques des sols en l'occurrence le pH, la température, la force ionique, la nature des sols,...).

La technique des radiotraceurs utilisée dans notre travail pour évaluer la rétention, consistait à contaminer le sol par une substance de chrome irradié, et de ce fait un grand nombre de mesures a dû être traité pour avoir l'activité en amont et en aval.

Dans cette optique nous avons structuré notre travail en une synthèse bibliographique et une partie expérimentale réparties en six chapitres :

Le premier chapitre traite les notions générales liées à la pollution des sols générée par l'activité anthropogénique.

Le second chapitre présente une description globale sur les effets des métaux lourds, avec une spécificité accordé au chrome Hexavalent et Trivalent.

Le troisième chapitre décrit la méthode d'analyse par activation neutronique utilisé dans ce travail pour la caractérisation des échantillons du sol. Cette méthode

d'analyse, nous a permis de faire des mesures globales et précises des éléments minéraux majeurs et traces dans le sol.

Le quatrième chapitre a été consacré exclusivement à l'adsorption du sol, et les principaux facteurs qui l'influencent.

Le cinquième et sixième chapitre, représentent la partie expérimentale de cette étude

En fin, ce mémoire se termine par une synthèse des résultats obtenus, et les études complémentaires à envisager.

Partie I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : Pollution des sols

1.1 Introduction

Selon la norme internationale NF ISO 15799, 2004, le sol est défini comme étant la couche supérieure de la croûte terrestre composée de particules minérales, de matières organiques, d'eau, d'air et de microorganismes.

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 des eaux. En fait le ruissellement, l'érosion, l'infiltration peuvent entraîner les polluants dans les eaux superficielles et souterraines et altérer leur qualité.

La pollution du sol a toujours été liée au développement industriel sans aucune préoccupation des rejets composés essentiellement d'éléments toxiques. Le sol a été longtemps considéré comme une ressource renouvelable, voire même inépuisable à l'échelle des générations humaines, capable de recevoir sans conséquence les rejets des activités humaines. Ce patrimoine se trouve aujourd'hui menacé à la fois par le lourd héritage du passé et par l'extension des surfaces consacrées au développement industriel (*Henry, 1990*).

Parmi les principaux polluants générés par les activités industrielles : les métaux lourds tels que le Cuivre, le Plomb, le Chrome, ... posent effectivement des problèmes particulièrement préoccupants. Ces éléments, par nature non biodégradables, présentent une forte écotoxicité et pourraient être impliqués dans de nombreuses pathologies (atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi cancers et malformations embryonnaires. (*Zayed et al., 2003*).

Il est donc aujourd'hui indispensable non seulement de mieux connaître les effets de ces polluants sur les organismes vivants, mais aussi de savoir leur comportement, et mettre en œuvre des solutions efficaces et durables, visant à limiter leurs risques.

1.2 Composition du sol

Le sol est considéré comme une couche de surface de matériaux meubles formés de particules minérales, de matière organique, d'une solution aqueuse, de gaz et d'organismes vivants. Outre les constituants primaires issus de la roche mère (silicates, carbonates), le sol comprend des constituants secondaires minéraux comme l'argile, les oxydes, les hydroxydes, et des constituants organiques formés à partir des résidus végétaux et animaux formant la partie humique. Ces divers constituants ont des propriétés de surface et de charge qui leur confèrent de remarquables capacités de rétention.

La phase solide est formée à plus de deux tiers de son volume par des composants inorganiques. 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 avec comme représentants dominants les minéraux sableux. Les minéraux secondaires sont les résultats de l'altération des silicates primaires. Les principaux représentants de minéraux secondaires sont les minéraux argileux, les oxydes et hydroxydes et les carbonates (*Briefert, 2001*).

Les minéraux sableux : Les minéraux de silice sont les composés inorganiques les plus abondants dans les milieux naturels. Ils sont basés sur l'anion silicate, et font partie de la fraction la plus grossière où la taille des particules varie de 50 µm à 2 mm.

Les minéraux argileux : Les argiles sont définies comme des roches composées principalement par les phyllosilicates d'aluminium, plus ou moins hydratés.

Tandis que la matière organique se trouvant dans la phase solide, désigne les différents types de composés carbonés et azotés. Elle est principalement issue de l'activité biologique des végétaux et des animaux, mais peut également avoir une origine anthropique : boues, pesticides, hydrocarbures... (*Henry, 1990*)

La phase liquide est constituée principalement d'eau, dans laquelle sont présents les ions minéraux et des molécules organiques. Sa composition dépend du milieu géologique avec lequel elle est en contact, mais également de la composition de l'eau de pluie et l'eau de surface.

La phase gazeuse : Elle est constituée par les mêmes éléments que l'air atmosphérique, mais à cause de l'activité biologique dans le sol, les teneurs de chaque composant peuvent changer considérablement. Sa composition dépend elle-même de la profondeur. A la surface, le dioxyde de carbone a une influence significative sur l'acidité du sol ainsi que sur la chimie des carbonates. L'oxygène assure les conditions aérobies qui ont une influence sur la mobilité des polluants dans le sol.

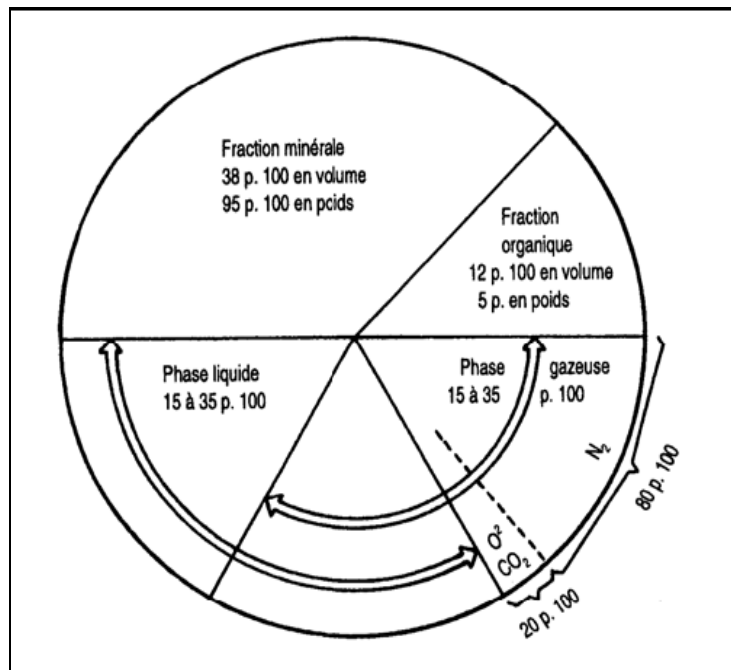


Figure 1 : Composition moyenne du sol d'après Morel (Henry, 1990)

1.3 Capacité d'échange cationique du sol

Un sol peut être caractérisé par sa Capacité d'Echange Cationique (CEC) proportionnelle à la quantité de charges électriques portées par le complexe : plus la CEC est élevée, plus le sol absorbe et désorbe les cations mis à la disposition des racines. La CEC dépend de la nature des argiles et de leur association avec les composés humiques. L'humus est généralement associé aux minéraux argileux et forme le complexe argilo-humique qui joue un rôle essentiel dans la structure du sol : ses propriétés mécaniques, physiques, hydriques et chimiques. (Bliefert, 2001)

1.4 Polluants présents dans les sols

Plusieurs substances qui parviennent dans le sol peuvent être dangereuses pour les microorganismes, les plantes, les animaux et aussi les êtres humains. Une telle pollution du sol peut agir de deux façons : d'une part les substances elles mêmes peuvent être directement nuisibles pour les plantes, et dans certains cas aussi directement pour les animaux et les êtres humains ; d'autre part, ces composés peuvent être enlevés du sol par lessivage et parvenir dans les nappes souterraines ainsi que dans les eaux de surface.

Le tableau 1 suivant présente les polluants majeurs rencontrés dans les sols.

Tableau 1: Classification des polluants majeurs dans le sol (Henry, 1990)

Source de la pollution	Polluants
<ul style="list-style-type: none"> Epandage de <u>boues</u>, d'épurations urbaines ou industrielles 	Nitrates, phosphates, <u>métaux lourds</u>
<ul style="list-style-type: none"> Utilisation des pesticides 	Molécules plus ou moins persistantes
<ul style="list-style-type: none"> Industrie 	<u>Métaux lourds</u> , hydrocarbures, acides, solvants, goudrons, substances radioactives, autres molécules plus ou moins persistantes...
<ul style="list-style-type: none"> Retombées de la pollution atmosphérique urbaine ou industrielle 	<u>Métaux lourds</u> , dioxines, acides...
<ul style="list-style-type: none"> Hydrocarbures - Décharges 	<u>Métaux lourds</u> , micro-organismes, acides, produits chimiques divers dans le cas de déchets industriels...

1.5 Impact de la pollution des sols

Un sol pollué est un site présentant un risque ou des nuisances pérennes pour la santé humaine, les ressources biologiques, et les écosystèmes présents sur ce site. L'impact des sols pollués concerne principalement les eaux souterraines et nappes phréatiques. La contamination des eaux souterraines est très difficile, voire impossible à nettoyer. L'eau ne peut plus être traitée et devient inutilisable. De même pour les cultures poussant sur ces sols, qui deviennent plus dangereuses au risque du transfert de ces polluants dans la chaîne alimentaire.

Cette pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle ou agricole (suite à une utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans ces sols).

Les contaminations des nappes souterraines par les métaux lourds sont dans l'ensemble rares. Le mercure, volatile, se disperse pour l'essentiel dans l'atmosphère ; le plomb reste en surface ou dans les horizons supérieurs. Seul le cadmium peut faire exception, mais les quantités sont réduites. La contamination du Lot vient d'ailleurs plus du lessivage des sols pollués des anciens sites industriels, que de la lixiviation et de la contamination des nappes. A certains endroits, la nappe phréatique a cependant été touchée entraînant une contamination de l'eau potable. (Ben Achiba et al., 2009)

Chapitre 2 : Les métaux lourds

2.1 Introduction

Le terme Métaux lourds est défini par le protocole de Genève, par tous les métaux qui ont une masse volumique supérieure à 4,5 g/cm³. Parmi eux, il y a ceux qui sont considérés comme toxique pour les êtres vivants et l'environnement : Plomb (Pb), Mercure (Hg), Arsenic (As), Cadmium (Cd)... D'autres comme le Cuivre (Cu), le Zinc (Zn), le Chrome pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à des doses plus importantes.

La dénomination métal lourd est parfois confondue avec élément-trace, micropolluant métallique ou encore oligo-élément.

Ces termes impliquent trois notions :

- éléments en trace,
- polluants (dont l'accumulation, au-delà d'un certain seuil présente un danger pour les organismes vivants),
- métalliques.

« Les oligo-éléments » sont des éléments-traces indispensables aux êtres vivants. Ceux-ci sont carencés si la concentration de ces éléments dans leurs tissus est inférieure à un seuil. Les oligo-éléments ne sont pas les mêmes pour les animaux et pour les plantes.

Les éléments dont le caractère essentiel pour les êtres vivants n'a pas été démontré sont appelés « contaminants stricts ». Il en résulte la classification suivante :

Tableau 2: Classification des oligo-éléments et des contaminants stricts. (Bliefert, 2001)

<u>Pour l'homme</u>	<u>Eléments</u>
Oligo-éléments à risque élevé de carence	Cu, Zn, Se, Cr, Mo
Oligo-éléments à faible risque de carence	Ni, Co, As
Contaminants stricts	Pb, Cd, Hg, Tl
<u>Pour les plantes</u>	<u>Eléments</u>
Éléments essentiels	B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn
Éléments bénéfiques	Cl, Cr, F, I, Li, Na, Ni, Rb, Se, Si, Sr, Ti, V
Contaminants stricts	Br, Cd

L'exposition aiguë des organismes vivants à une dose élevée d'élément-trace qu'il soit oligo-élément ou contaminant strict, ou bien l'accumulation dans les tissus suite

à une exposition chronique, entraînent des effets de toxicité. Le passage de la fonction d'oligo-élément à celle d'élément toxique dépend de la nature, de la teneur et de la disponibilité de l'élément et du milieu considéré.

2.2 Sources des métaux lourds

Les métaux lourds dans les sols ont deux origines, une naturelle issue de l'altération de la roche-mère et une autre liée à l'activité anthropique.

L'apport des métaux lourds dans les sols liés à l'activité anthropique sont regroupés en trois catégories :

- les pratiques agricoles : Impuretés présentes dans les engrais ; les produits de traitement phytosanitaires ; les boues de station d'épuration ;
- la diffusion aérienne : Poussières et aérosols provenant notamment des activités industrielles ;
- les apports massifs localisés : il s'agit d'apports accidentels ou résultants d'activités de longue durée sans protection contre la dispersion (fuites, lessivage, ...) dans l'environnement.

Les sols urbains peuvent être soumis à des pollutions abondantes en métaux lourds et en composés organiques dues principalement à la densité de population, aux transports et aux activités industrielles (*Zayed et al., 2003*). L'urbanisation entraîne une augmentation des surfaces couvertes et donc, rend nécessaire la collecte d'importantes quantités d'eaux pluviales, plus ou moins chargées en métaux lourds. Une des sources possibles de contamination des eaux souterraines sont les bassins d'infiltration d'eaux pluviales. Ils peuvent concentrer une pollution diffuse sur une très faible surface, et menacer la qualité des eaux souterraines (*Singh et al., 2009*)

Métaux lourds provenant des activités industrielles : Textile (Cu, Cr) ; Traitement du bois, meubles (Cu, Cr, Zn, Hg, As) ; Traitement du cuir, chaussures (Cr) ; Traitement du plastique (Cd, Cr, Pb, Zn, Se) ; Transformation du verre (Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, Se, As) ; Cimenterie (Ti, F, Cr, Pb, Zn) ; Production de Fer et d'acier (Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, As, Hg).

Emission des métaux par les véhicules : Il n'existe en réalité que très peu de données concernant les émissions de métaux par les automobiles. En effet, d'après Klingenberg (1996), les éléments métalliques ne représenteraient que 1,2% de la composition des particules diesel. De nos jours, avec la disparition de l'essence "plombée", les émissions de métaux à l'échappement proviennent principalement du carburant (Cadmium, Cuivre, Chrome, Nickel, Sélénium, Zinc ...) et de la dégradation du système de traitement catalytique (Platine, Palladium, Rhodium ...). Le trafic routier engendre une pollution atmosphérique particulaire qui se dépose autour des voies de circulation et peut engendrer une contamination des sols aux environs de la route. La contamination peut porter sur les teneurs en éléments métalliques dans le sol, ainsi que sur les teneurs en composés organiques. (*Ruth et al., 2003*)

2.3 Toxicité des métaux lourds

Selon l'organisation mondiale de la santé (O.M.S.) environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale.

Le premier effet des métaux lourds observable chez les végétaux est une inhibition de la croissance. Celle-ci s'accompagne très souvent de nombreux autres indices de dysfonctionnement : chlorose foliaire, importantes lésions nécrotiques, jaunissement progressif, repliement ou dessèchement du feuillage, inhibition de l'activité enzymatique, perturbation du métabolisme végétal (notamment la photosynthèse et la respiration), oxydation de protéines, altération des membranes cellulaires via l'induction de phénomènes de peroxydation lipidique, apparition de cassures au sein de l'ADN, pouvant conduire à la mort cellulaire (*Jose et al., 2009*).

Sur le plan toxicologique, l'importance des formes chimiques d'un métal a été très clairement mise en évidence depuis longtemps. Par exemple, on peut rappeler que les formes organométalliques du mercure sont beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques ; les formes inorganiques du chrome présentent des effets radicalement différents (Le Cr(III) n'est pas toxique alors que le Cr(VI) est un cancérigène de classe A), les formes inorganiques de l'arsenic sont beaucoup plus nocives que ses formes organiques qui ne sont pas métabolisées lors de l'ingestion. (*Esteban, 2006*). Certaines formes du cadmium sont plus solubles dans le liquide pulmonaire que dans l'eau. Le nickel présente également des biodisponibilités très

variables suivant les composés. Pour tous ces métaux, certaines formes sont cancérigènes et d'autres non.

En ce qui concerne les écosystèmes et notamment les végétaux, la situation est similaire. La toxicité d'un métal envers une plante dépend beaucoup de sa forme chimique, des caractéristiques du sol (rôle du pH et de la matière organique notamment) et également du type de plante.

Cependant les données disponibles aujourd'hui sont encore nettement insuffisantes pour mesurer ces impacts et peu de travaux ont été réalisés concernant la spéciation des métaux.

2.3.1 Le cadmium

Le Cadmium est un métal gris argenté, mou, électropositif et malléable. Il résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. C'est un métal de transition du groupe II B du tableau périodique des éléments. Son comportement est proche de celui du zinc, ou d'autres éléments comme Mg, Ni, Co, Fe et parfois même Ca. Sa principale forme dans la nature est CdS (*Jose et al., 2009*). En solution aqueuse, il est stable sous forme de cation Cd^{2+} hydraté. Il peut également former des hydroxydes et des complexes ioniques avec les chlorures, les carbonates, les nitrates et les sulfates. Il réagit également fortement avec les composés organiques.

Parmi tous les métaux lourds, les problèmes liés aux rejets de cadmium dans l'environnement et à son transfert potentiel vers les organismes vivants, sont certainement les plus préoccupants.

Les agents de contamination dus à l'activité humaine sont essentiellement les mines et les raffineries, les rejets des industries spécialisées, il se trouve également dans la composition de quelques insecticides (*Xue et al., 2009*).

A ce jour, aucune fonction métabolique connue ne requiert du cadmium, qui présente une importante toxicité, même à faible dose. Son accumulation dans les différents compartiments des écosystèmes, notamment les plantes, génère par conséquent un risque non négligeable pour les équilibres écologiques et la santé publique. Par conséquent, même à faible concentration, le cadmium entraîne chez les plantes sensibles une forte diminution de la croissance, des chloroses et des nécroses et même la mort de la plante (*Romina et al., 2009*)

Les principales voies de contamination des sols sont représentées par les fertilisants phosphatés, l'application de boues de stations d'épuration et l'industrie métallurgique qui génère de grandes quantités de déchets fortement chargés en cadmium (*Chris et al., 2005*).

Bien que le cadmium soit potentiellement très phytotoxique, il est souvent accumulé par les végétaux (*Gondala et al., 2009*). Les plantes se développant sur de tels substrats représentent donc une voie privilégiée de transfert de cet élément vers la chaîne alimentaire.

Du fait de leur difficulté d'assimilation par l'organisme, les sulfures de cadmium ont une toxicité nettement plus faible que le chlorure de cadmium. L'absorption par voie digestive de plus de 0.9 grammes entraîne des troubles graves (*Ben Achiba et al., 2009*).

Dans les milieux aquatiques, le cadmium est transféré aux sédiments et absorbé par les organismes évoluant dans et sur les vases. Le cadmium est considéré plus toxique que le mercure pour la vie marine. Il se concentre dans la chaîne des poissons, ceux-ci y étant particulièrement sensibles au cadmium (*Esteban, 2006*).

2.3.2 Le plomb

A l'état naturel il se trouve dans la galène. Il provient essentiellement du carburant, des batteries et de la peinture. Il n'est pas essentiel pour les organismes et sa présence à des taux élevés est toxique. Le plomb est connu pour entraver la fabrication de l'hémoglobine et modifier la composition du sang. Il agit également sur le système nerveux central et provoque le saturnisme. La forme la plus fréquente dans les milieux naturels est Pb^{2+} ; ses caractéristiques physico-chimiques le rapprochent des alcalino-terreux (Ca^{2+} , Ba^{2+}) et de K; Cet élément peut être associé aux sulfates et aux carbonates mais aussi aux argiles et à la matière organique suivant le pH. Cet élément a beaucoup d'affinités avec le Cd et le Zn. Lors de l'altération de minéraux primaires, le Pb peut être fixé par des argiles comme la kaolinite (*Esteban, 2006*).

L'intoxication chronique au Plomb peut provoquer des troubles graves ou de saturnisme. Le Plomb peut traverser les muqueuses intestinales et pulmonaires pour se retrouver dans le sang, les tissus mous et enfin, dans les os pour s'y accumuler. Le Plomb s'accumule dans les différents compartiments de l'environnement et gagne ainsi les chaînes alimentaires dans lesquelles il se concentre (*Chris et al., 2005*).

2.3.3 Le Zinc

Le zinc est essentiel pour tous les organismes et est caractérisé par sa faible toxicité par rapport aux autres éléments. Il est très répandu (zones minières), et utilisé dans différents domaines (métallurgie, imprimerie, caoutchouc, peinture, alliage, batterie, agriculture et bâtiment). Il se trouve associé aux argiles, à la matière organique et aux oxydes (Co-précipitation avec Fe et Mn) suivant le pH du milieu. Le Zn a beaucoup d'affinité avec le Cd et le Pb, et aussi avec les oxydes de fer et de manganèse. (*Bliefert., 2001*)

2.3.4 Le Nickel

Le Nickel est un élément indispensable pour les organismes, mais qui devient toxique à fortes doses. Le nickel provoque des inflammations des muqueuses nasales, des organes respiratoires et est connu pour être cancérigène.

Le nickel et ses composés sont des produits relativement peu toxiques, ils peuvent toutefois provoquer des dermatites. L'exposition répétée des réactions cancérigènes ou une allergie respiratoire. Il apparaît moins toxique vis à vis des organismes aquatiques que le cuivre et le zinc, il semble néanmoins plus toxique pour les poissons que le fer et le manganèse. (*Chris et al., 2005*)

Tableau 3: Effets toxiques du Nickel chez l'homme (Ping et al.,2009)

Modes d'absorption	Toxicologie aiguë	Toxicologie Chronique	
		Effets systémiques	Effets cancérogènes
Inhalation	Maux de tête, vertiges, nausées, vomissements, insomnie et irritabilité suivie de douleurs constrictives dans la poitrine, de toux sèches, de dyspnée, de cyanose, de tachycardie, de symptômes gastro-intestinaux occasionnels, de sudation, de perturbations visuelles et de débilité LOAE = 382 mg/m ³	- Bronchites chroniques, emphysème, diminution de la capacité vitale (pour une exposition >40 µg Ni /m ³ - Asthme - Stimulation du système immunitaire	Cancer des poumons et du nez
Ingestion	- Arrêt cardiaque - Nausées, vomissement, diarrhées, crampes abdominales, maux de tête, sensation d'ébriété (pour une exposition estimée entre 7 et 36 mg Ni / kg	-	-
Cutanée	- Dermatite de contact LOAEL (Lowest-Observed-Adverse-Effect-Level) = 9 µg Ni / kg	Allergie de contact	-

2.3.5 Le cuivre

Le cuivre est présent dans la nature dans un large éventail de gisements de minerais, c'est un oligo-élément indispensable à la croissance des plantes et des animaux. Il est toxique à fortes concentrations, et est très utilisé dans divers domaines (électricité, métallurgie, textile, photographie, agriculture, fongicides, tanneries, tuyauterie). Chez l'être humain, il favorise la production de l'hémoglobine. Les êtres humains sont exposés au cuivre de plusieurs façons, dont l'eau potable, la nourriture, la terre et les poussières. Les aliments contiennent entre 75 et 99 % du cuivre que nous absorbons (Ping et al., 2009)

La détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques, sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre. L'action du cuivre sur les végétaux est connue depuis longtemps ; il est

légèrement moins toxique que le mercure vis à vis des algues, il réduit La photosynthèse d'une algue de 50% en 2 à 3 jours (*Ping et al., 2009*)

2.3.6 L'aluminium

L'aluminium est le métal le plus répandu sur la surface de la terre et l'un des plus utilisés dans l'industrie moderne; c'est le métal le plus employé dans la vie courante, après le fer. Très longtemps considéré comme inoffensif pour l'homme, la toxicité de L'aluminium est reconnue depuis une dizaine d'année. Il pénètre dans l'organisme humain par les voies digestives et pulmonaires et peut s'accumuler progressivement sur les cellules pour former de volumineux dépôts.

L'effet de l'aluminium sur les végétaux est lié à la solubilité de celui-ci dans l'eau qui est un bon transporteur des éléments nocifs vers les végétaux dont la croissance serait perturbée (*Xue et al., 2009*).

2.3.7 L'arsenic

Répandu dans la croûte terrestre, il peut aussi provenir des activités anthropiques (métallurgie, agriculture, tanneries, peinture, coloration de verre et céramique). L'arsenic est un poison cellulaire qui pénètre dans l'organisme par les voies digestives ou respiratoires et peut provoquer des troubles de la respiration et des voies urinaires. Il est responsable de troubles hépato-digestifs, sanguins, rénaux, osseux et est parfois mortel. Il est couramment utilisé dans la fabrication d'alliages. Ses caractéristiques physico-chimiques le rapprochent du zinc et il se complexe facilement avec les sulfures. (*Ming-Ho, 2004*)

2.3.8 Le Mercure

Le mercure est un élément rare, mais concentré dans la nature dans différents minerais. Le minerai le plus important est le Cinabre rouge HgS. C'est le seul métal liquide à la température ambiante (25°C). C'est à cause de sa pression de vapeur élevée qu'une atmosphère saturée en Hg en contient environ 30 mg / m³ à la température ambiante. Il est le plus volatil des métaux, et il a aussi le point de fusion le plus bas (-39°C). Beaucoup de métaux se dissolvent dans le mercure et forment des alliages (Amalgames).

Le mercure et tous ses composés sont toxiques pour tous les êtres vivants lorsqu'il est utilisé en quantité appréciable, mais sa toxicité varie selon le type de composé, du niveau de la toxicité, des caractéristiques de répartition, de

l'accumulation et des temps de rétention dans le corps. Finalement, la toxicité du mercure trouve son origine dans sa capacité à empêcher l'activité de certains enzymes et par suite à interrompre les réactions biochimiques que les enzymes catalysent dans le corps. Des cellules peuvent également être endommagées ; la cause est aussi la capacité du mercure à réaliser de fortes liaisons avec des groupes contenant du soufre comme il en existe aussi bien dans les parois des cellules que dans des enzymes. De cette manière les parois cellulaires perdent leurs propriétés membranaires et les activités normales de la cellule sont interrompues. Les dommages provoqués sont permanents, et aucun traitement efficace n'étant connu à ce jour. (*Ming-Ho, 2004*)

2.3.9 Le vanadium

Il est utilisé sous la forme V_2O_5 dans la fabrication des alliages d'acier. La toxicité de cet élément dépend de sa valence et de son degré de solubilité ; ainsi c'est la forme pentavalente (plus soluble) qui est la plus toxique. A l'état naturel cet élément se trouve en majeure partie sous forme divalente associée aux sulfures et aux différentes roches de la lithosphère, mais aussi sous forme trivalente et quadrivalente associé aux oxydes. Dans le milieu marin, les eaux marines jouent un rôle réducteur et réduisent V^{5+} en V^{4+} qui s'accumule avec la matière organique. (*Ming-Ho, 2004*)

2.3.10 Le cobalt

C'est un élément indispensable pour les organismes, mais qui devient aussi toxique au-delà de certaines concentrations. Il est employé dans divers domaines (les tuyauteries, la peinture, l'acier, les catalyseurs et les fertilisants). Cet élément est associé aux sulfures, et ses concentrations dans le milieu sont dépendantes des conditions d'oxydoréduction et du pH. Le cobalt est caractérisé par des propriétés physico-chimiques proches de celles du nickel, mais il est moins répandu dans les roches, en comparaison avec Cr, Ni, Zn et Cu (*Ming-Ho, 2004*)

2. 4 Le Chrome

2.4.1 Introduction

Le chrome a été découvert dans du minerai de plomb rouge (crocoïte) par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763 – 1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés. C'est un métal lourd largement distribué dans la croûte terrestre de concentration moyenne 100 mg / kg de roche. (*Talidi, 2006*)

Ce métal se trouve dans tous les compartiments de l'environnement, dans l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants.

Tableau 4: Concentrations moyennes en Cr dans différents minéraux (Michel et al.,2005).

Minéraux	Péridots	Basaltes	Gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
[Cr] en ppm	3200/2900	400 / 300	450	200 / 150	50	25 / 5	5

Le chrome a trouvé aujourd'hui un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion ainsi que les capacités oxydantes de certaines de ses formes. Il sert à fabriquer des produits de conservation du bois, de la cire, traitement du cuir et dans le mordantage des textiles. Il sert même à fabriquer des catalyseurs, des teintures, des agents colorants pour céramiques. Il est aussi utilisé dans la fabrication de bandes magnétiques. Pour cela, il n'est pas surprenant que des quantités importantes de chrome soient rejetées dans l'environnement accidentellement ou suite à un non respect et insuffisance des lois en vigueur, pouvant entraîner de graves dommages aux écosystèmes.

2.4.2 Sources de la pollution du chrome

Le chrome se retrouve dans tous les compartiments de l'environnement, aussi bien dans l'eau que dans l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Il peut être émis dans l'atmosphère, sous forme particulaire, ou rejeté dans les milieux aquatiques. Ses principales sources d'émission dans l'atmosphère sont l'industrie chimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent des poussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome ou des composés du chrome (traitement du cuir). Dans l'air, les composés de chrome sont présents sous forme de fines particules qui se déposent progressivement sur les sols et les surfaces aquatiques. Les

précipitations de pluie et de neige favorisent le processus de dépôt et l'entraînement dans les eaux de ruissellement. (*Bliefert, 2001*)

2.4.3 Propriétés chimiques du chrome

Le chrome a un poids moléculaire de 51,966 gr/mol. La plupart des ses composés sont des solides à la température ambiante, placé dans le groupe (VI a) du tableau périodique, de numéro atomique 24, et de configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (exception à la règle de Klechkowski).

Sa température de fusion est de 1875°C, et celle d'ébullition est de 2672°C. Son rayon atomique est 0,127 nm, tandis que le rayon ionique est de 0,061 nm (Cr^{3+}) et 0,044 nm (Cr^{6+})

Le chrome se trouve dans la nature sous forme d'un minerai appelé chromite ($FeCr_2O_4$). Il est obtenu en trois étapes :

- Passage de la chromite à un bichromate alcalin
- Réduction du bichromate alcalin en oxyde Cr_2O_3
- Réduction aluminothermique de l'oxyde.

Il peut également être obtenu par électrolyse d'une solution contenant des sels de chrome.

Le chrome (III) et le chrome (VI) peuvent se complexer avec des composés organique et inorganique qui peuvent être transportés sous forme de complexes solubles dans l'eau (*Ringbom, 1967*)

Dans un sol alcalin le chrome (III) se trouve insoluble $Cr(OH)_3$; dans un sol acide ($pH < 4$), il est sous la forme $Cr(H_2O)_6^{3+}$ adsorbé par l'argile.

Le chrome trivalent peut se substituer au Fe^{3+} et Al^{3+} car leurs rayons ioniques sont très proches dans des minéraux comme les tourmalines. (*Ringbom, 1967*)

a) Etats d'oxydation du chrome

Le chrome peut exister en différents états d'oxydation : de la forme métallique $Cr(0)$ à $Cr(VI)$ la forme la plus oxydée. Dans le sol, Le chrome existe sous plusieurs degrés d'oxydation, principalement la forme la plus stable chrome (III) et un peu de chrome (VI). Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement.

b) Isotopes du chrome

Il existe 11 isotopes du chrome :

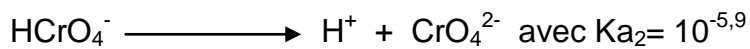
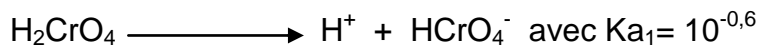
- ⁴⁶Cr : est un radionucléide artificiel, de période 0,26 s.
- ⁴⁷Cr : est un radionucléide artificiel, de période 0,4 s.
- ⁴⁸Cr : est un radionucléide artificiel, de période 22,56 h.
- ⁴⁹Cr : est un radionucléide artificiel, de période 41,9 mn.
- ⁵⁰Cr : est un isotope stable, d'abondance 4,35 %.
- ⁵¹Cr : est un radionucléide artificiel, de période 27,72 j.
- ⁵²Cr : est un isotope stable, d'abondance 83,79 %.
- ⁵³Cr : est un isotope stable, d'abondance 9,5 %.
- ⁵⁴Cr : est un isotope stable, d'abondance 2,36 %.
- ⁵⁵Cr : est un radionucléide artificiel, de période 3,5 mn.
- ⁵⁶Cr : est un radionucléide artificiel, de période 5,94 mn.

c) Spéciation du chrome

La spéciation du chrome III et VI dépend de plusieurs paramètres comme le pH, leur concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans les hydroxydes ou dans des complexes avec des ligands organiques.

Chrome Trivalent : C'est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former nombre de complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , et NO_3^- , seul OH^- se complexe de façon significative avec le chrome III aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Dans les conditions environnementales courantes, le chrome III se retrouve en solution aqueuse sous forme de Cr_3^+ , $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Les formes ioniques donnent une coloration verte aux solutions. La solubilité de la forme solide $\text{Cr}(\text{OH})_3$ la plus fréquemment rencontrée aux pH naturels est connue pour être très faible. Certains composés, notamment des composés organiques, peuvent former des complexes avec le chrome trivalent, prévenant ainsi sa précipitation à de faibles valeurs de pH.

Chrome Hexavalent : c'est un puissant oxydant. On le retrouve sous des formes d'oxydations qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH (*Chris W. & Neill S., 2005*) :



Ces deux équations montrent qu'à faible pH, proche de 0, le H_2CrO_4 est l'espèce dominante alors qu'entre 0,6 et 6, c'est le HCrO_4^- . Pour des $\text{pH} > 6$, c'est l'ion chromate CrO_4^{2-} qui prévaut. Etant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls les HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présents dans les systèmes naturels.

Dans les conditions généralement rencontrées dans les eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite à l'étude de l'ion chromate que l'ion dichromate.

2.4.4 Toxicité du chrome

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). (*Ming-Ho, 2004*)

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus à la suite des multiples atteints par des cancers des poumons reportés en Germanie en 1930, chez des ouvriers de l'industrie de production de chromates.

Au début des années 1970, des travaux épidémiologiques effectués aux états unis, ont montré l'augmentation du risque d'exposition au cancer des poumons chez les employés des usines de production de chromates et d'industrie de fabrication des pigments à base de chrome. (*Liliane, 2007*)

L'ingestion d'un sel de chrome cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

Des tests de toxicité effectués sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr (VI) / kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme. La CL50 (concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50% de

la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg / kg et est de 11 mg / kg chez le lapin. (*Ming-Ho, 2004*)

a) Toxicité chez l'être humain

Le chrome trivalent est connu comme étant un élément essentiel dans le métabolisme protéique, lipidique et glucidique des mammifères (*Liliane, 2007*). Les carences en Cr(III) induisent une augmentation des concentrations d'insuline circulante, une hyperglycémie, une hypercholestérolémie, une augmentation des graisses corporelles, une diminution de la numération spermatique, une diminution de la fertilité, un raccourcissement de l'espérance de vie (*Michail et al., 2009*).

Le principal mécanisme de défense de l'organisme vis-à-vis des effets de Cr(VI) est la réduction de celui-ci en Cr(III). Dans ces conditions, des doses élevées de Cr(VI) sont nécessaires pour saturer les capacités de réduction de l'estomac, induisant ainsi des effets toxicologiques significatifs. Ces effets peuvent être de natures différentes qu'il s'agisse d'une intoxication aiguë ou chronique.

Les tests de toxicités effectués sur différents organismes, ont montrés que des concentrations supérieures à 100 mg de Cr hexavalent par kg de poids peuvent devenir létales pour l'homme. La CL₅₀ qui concerne la concentration de toxicité provoquant la mortalité de 50 % de la population testée en expérience, à la fin d'un temps donné) chez les souris est de 32 mg / kg et est de 11 mg / kg chez le lapin (*Ming-Ho, 2004*).

Tableau 5: Effets toxiques du Chrome chez l'homme (Ming-Ho, 2004)

Modes d'absorption	Toxicologie aiguë	Toxicologie Chronique	
		Effets systémiques	Effets cancérogènes
Inhalation	–		-cancer du poumon -cancers localisés dans la cavité nasale, le larynx ou l'estomac -cancers situés dans les os, l'estomac, la prostate, les organes génitaux, les reins, la vessie, le sang.
Ingestion	-Inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose. -Vertiges, sensation de soif, douleurs abdominales, diarrhées hémorragiques et dans les cas sévères un coma et la mort. -syndrome hépato-rénal, coagulopathie sévère ou hémolyse intravasculaire. -dose létale de CrO ₃ par voie orale entre 1 et 3 g.kg ⁻¹ de poids corporel. - dose létale de chromates par voie orale 50 à 70 mg.kg ⁻¹ de poids corporel	douleurs stomacales, crampes, ulcères gastroduodénaux, gastrites (pour une exposition à 4 µg de Cr(VI).m ⁻³ pendant 7,5 ans ou supérieur à 10 µg Cr(VI).m ⁻³ pendant 1 an)	–
Cutanée	–	ulcérations ou dermatites (effet sensibilisant)	–

b) Toxicité chez les microorganismes

La présence du métal chrome peut être tolérée par certains micro-organismes. Par contre, à de fortes concentrations le chrome (VI) a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de chrome (VI) par litre peuvent inhiber le développement de bactéries du sol alors que les mêmes concentrations en chrome (III) n'ont aucun effet sur ce développement (*Romina et al., 2009*). Le chrome a un effet sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, les algues et sur le phytoplancton.

c) Toxicité chez les végétaux

Comme pour les micro-organismes, le chrome ne semble pas être essentiel à la vie des plantes (*López et al., 2009*). Sa toxicité vis à vis du règne végétal est rare dans les systèmes naturels. Certaines plantes poussent sur des sites hautement contaminés en chrome. Certains auteurs s'accordent à dire qu'il n'y a pas d'absorption du chrome par les végétaux mais seulement une absorption racinaire sans passage vers les autres parties de la plante.

Cependant, une étude récente a montré que la jacinthe d'eau cultivée en milieu riche en chrome hexavalent était capable de se reproduire au niveau de ses racines. Le chrome (III) est alors stocké au niveau de celles-ci mais aussi dans d'autres parties de la plante comme les feuilles et le pétiole, sous forme libre ou complexée avec l'oxalate (*Zayed et al., 2003*). La capacité détoxifiante de cette plante permet d'envisager son utilisation pour la phytoremédiation des rivières, marécages ou lagunes pollués en chrome (VI).

Chapitre 3 :

Analyse par activation neutronique

3.1 Principe de l'analyse :

Le principe de l'analyse par activation neutronique consiste à mesurer la radioactivité émise par un élément lors de sa décroissance après l'avoir soumis à une irradiation dans un flux de neutrons. En effet, lorsque le noyau A_ZX est bombardé par un neutron, il se forme un noyau composé excité ${}^{A+1}_ZX^*$. La désexcitation du noyau composé produit un noyau ${}^{A+1}_ZX$ radioactif accompagnée de l'émission d'un rayonnement gamma appelé *gamma prompt* (prompt gamma ray). Le noyau produit se désintègre par décroissance β^- et γ , ce dernier est appelé *rayonnement gamma retardé* (Ehmann et al., 1991).

Les principales sources de neutrons en radioactivation sont d'une part les réacteurs nucléaires qui fournissent des neutrons thermiques ($E < 0,025$ eV), et d'autre part les accélérateurs d'ions utilisés pour produire des neutrons rapides ($E > 2$ MeV).

3.2 Détermination de la teneur d'un élément

a) Méthodes absolue

Cette méthode permet de déterminer directement la masse de l'élément recherché à partir de la relation suivante :

Donc :

$$C = \frac{\lambda MN}{\sigma \phi N_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_e (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (1)$$

A : Nombre de masse ; N : Comptage sous le pic caractéristique ; ϕ : Flux de neutrons ; N_a : Nombre d'Avogadro ; λ : Constante radioactive ; σ : Section efficace de capture radiative ; γ : Rapport d'embranchement ; ε : Efficacité du détecteur ; θ : Abondance isotopique ; t_i : Temps d'irradiation ; t_d : Temps de décroissance ; t_m : Temps de mesure.

L'utilisation de cette relation nécessite la connaissance de tous les paramètres mis en jeu comme le flux ϕ et la section efficace σ , qui ne sont généralement pas connus avec précision (Ehmann W. et al., 1991).

b) Méthode relative :

La méthode relative est simple et rapide. Dans cette dernière approche, un standard contenant une quantité connue d'un élément à être déterminé est irradié avec l'échantillon dans les mêmes conditions. On suppose que le flux neutronique, les temps d'irradiations, et les autres variables associées au comptage sont constants, pour le standard et l'échantillon (*Jaffrezic et al., 2001*).

On peut alors écrire l'équation précédente pour un élément dosé contenu dans le standard et l'échantillon, comme suit :

$$C_e = \frac{\lambda M N_e}{\sigma \phi N_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_e (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (2)$$

C_e et N_e sont la concentration et le comptage de l'élément dosé dans l'échantillon.

$$C_s = \frac{\lambda M N_s}{\sigma \phi N_a \theta \gamma \varepsilon(E) m_s (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m})} \quad (3)$$

C_s et N_s sont la concentration et le comptage de l'élément dosé dans le standard.

m_s : La masse de l'échantillon.

On divise ces deux équations on trouve :

$$C_e = C_s \frac{N_e m_s}{N_s m_e} \quad (4)$$

C'est la concentration de l'élément dosé dans l'échantillon donnée par la méthode relative.

Cette méthode présente une précision meilleure par rapport à la méthode absolue, elle possède aussi l'avantage de rapidité du dosage.

3.3 Limites de détection pour l'analyse par activation neutronique :

Définition :

La limite de détection, pour les conditions optimales d'irradiation et de mesure, est la plus petite quantité mesurable malgré le bruit de fond de l'installation. Cette limite dépend de divers paramètres :

- de la probabilité de réaction avec les neutrons (qui dépend de la section efficace)
- du mode de désintégration,
- de la probabilité d'irradiation,
- des possibilités de mesure.

- réacteur nucléaire avec un flux de neutrons de 2.10^{14} n.cm⁻².s⁻¹, pour une irradiation de 30 s à 65 h,
- générateur de neutrons de 14 MeV, ayant un flux de neutrons de 10^{11} n.s⁻¹, pour une durée d'irradiation de quelques secondes à une heure,
- la mesure doit se faire 30 s après la fin de l'irradiation,
- pour l'effectuer, on utilise un détecteur au Germanium hyper pur (rendement absolu sur le pic de 1,33 MeV du Co 60 de 1 % et résolution à 1,33 MeV de 2 keV).

Tableau 6: Limites de détection des éléments en AAN (Ehmann et al., 1991)

Eléments	Limites de détection (µg/g)
Argent (Ag)	De 10^{-5} à 10^{-4}
Aluminium (Al)	De 10^{-4} à 2
Arsenic (As)	10^{-7}
Or (Au)	10^{-8}
Cadmium (Cd)	10^{-5}
Chrome (Cr)	De 10^{-5} à 0,2
Cuivre (Cu)	De 10^{-5} à 2
Fer (Fe)	De 10^{-3} à 0,5
Mercure (Hg)	10^{-5}
Nickel (Ni)	De 10^{-4} à 10^{-2}
Plomb (Pb)	3
Zinc(Zn)	De 10^{-4} à 25

3.4 Caractéristiques de la NAA :

Avantage :

- Haute sensibilité (entre 10^{-6} à 10^{-13} g) ;
- Grande précision pouvant atteindre 5% ;
- Propreté : ne nécessite pas l'utilisation de réactifs chimique lors de la préparation ;
- Elle permet d'analyser un grand nombre d'éléments ;
- Non destructive ;
- Sélective (elle ne tient pas compte de la forme chimique de l'élément).

Inconvénients :

- Le cycle d'analyse est parfois très long ;
- L'installation et les équipements coûtent cher.
- Génération de déchets radioactifs.

3.5 Critères de choix de l'analyse pour les métaux lourds :

- grande sensibilité permettant de doser de faibles traces,
- exactitude,
- sélectivité,
- bonne précision,
- reproductibilité,
- rapidité quand les isotopes utilisés sont de période courte,
- intérêt économique des analyses non destructives.

3.6 Domaines d'applications de la NAA :

L'analyse par activation neutronique pour le nombre d'éléments qu'elle permet de doser, pour sa sélectivité, sa sensibilité et sa sûreté, a été appliquée dans des domaines très variés (*Ehmann et al., 1991*)

a) Domaine biologique :

En ce domaine, la NAA donne lieu à une multitude d'application. De nombreux éléments ont été dosés dans le sang, l'urine et la plupart des tissus afin d'identifier certains métaux qui pouvant provoquer le cancer, le vieillissement ou autre, ainsi que l'étude de la distribution de différents éléments dans le corps humain.

b) Domaine géologique et archéologique :

Il est possible de doser des éléments traces en présence des éléments majeurs, souvent de façon non destructive. Parmi les éléments traces, la détermination précise des éléments hygromagmaphiles sert à connaître les propriétés du manteau terrestre et à décrypter les processus géochimiques qui ont accompagné son évolution. La NAA est aussi utilisée pour la prospection minière car elle permet de déterminer la teneur de certains éléments l'or et l'uranium entre autre, dans les minerais.

Associée à une méthode de traitement statistique des résultats, la NAA permet de retrouver la chronologie ou la provenance des objets de façon souvent très sûre. La méthode est particulièrement bien adaptée aux céramiques, aux verres, aux marbres et également aux monnaies en argent.

c) Domaine de l'environnement :

La NAA permet de détecter et de quantifier les éléments nocifs à l'être humain. Elle est également utilisée pour le dosage des poussières atmosphériques retenues par des filtres, sur les mousses ou les lichens. L'échantillonnage s'effectue aux zones industrielles, eau de mer, eau de fleuve, plante, animaux etc.

d) L'analyse des matériaux :

C'est l'analyse des impuretés pour la préparation et l'étude des propriétés des matériaux de haute pureté et dans le domaine des semi-conducteurs (caractérisation de la pureté chimique du silicium par exemple). Cette caractérisation peut être faite de façon non destructive.

e) Criminologie :

La NAA est utilisée dans ce domaine pour le dosage des éléments toxiques dans les tissus des cellules humains : cheveu, dent, sang, etc. (dosage de l'Arsenic dans les cheveux de Napoléon Bonaparte). Le FBI a longtemps utilisé la NAA pour confondre ou disculper un suspect (prouver que les balles qui avaient tué le président Kennedy proviennent par toutes de la même fourniture).

3.7 La Spectrométrie gamma

Le dispositif expérimental de détection se compose d'un détecteur Ge(Li), d'un préamplificateur de charge à faible bruit de fond et d'un amplificateur qui assure une nouvelle amplification et une mise en forme des impulsions. Ces caractéristiques sont mesurées sur la raie γ à 1332,52 keV du ^{60}Co .

Les acquisitions sont réalisées à l'aide d'une carte d'analyse et la visualisation des spectres en énergie après calibration linéaire est directe. Un ordinateur avec une carte d'analyse permet à l'aide d'un logiciel Génie 2000 d'obtenir le traitement automatique des spectres.

Chapitre 4 : L'adsorption

4.1 Introduction

L'adsorption est définie comme étant la rétention de substances à la surface des solides, C'est un phénomène d'enrichissement d'une substance en une autre présente au voisinage de l'interface. L'adsorption peut aussi être définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waal ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

Elle se fait par la rétention des atomes superficiels du solide en se concentrant à sa surface. L'adsorption indique aussi qu'il s'agit d'un phénomène de surface, où les atomes superficiels du solide retiennent ceux du fluide en se concentrant sur sa surface, et ne doit pas être confondu avec l'absorption qui elle, indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

4.2 Quelques définitions sur l'adsorption

4.2.1 L'adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé. L'énergie de liaison est alors relativement faible. Par conséquent, les éléments métalliques adsorbés sont facilement mobilisables en cas de changements physicochimiques du milieu.

4.2.2 L'adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée, c'est-à-dire elle fait intervenir une liaison chimique forte. Trois types de liaison chimique sont à l'origine de la spécificité de la

chimisorption entre l'ion et la matrice les liaisons ionique, covalente et de coordination (*Weidong et al., 2009*).

Les éléments métalliques ainsi chimisorbés seront beaucoup moins susceptibles d'être mobilisés. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Tous ces processus de sorption sont réversibles.

4.2.3 Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont : (*Talidi, 2006*)

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

4.2.4 Principaux facteurs influençant l'adsorption

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

- Le pH du milieu ;
- La température ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau...);
- La concentration en phase liquide ;
- Le temps de contact ;

4.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène mais sans aucune spéculation quant au chemin, souvent très complexe, suivi par la réaction d'adsorption ou de désorption. Plusieurs isothermes établies de façon théorique ou empirique sont utilisées dans les différentes études d'adsorption :

- L'équation de Langmuir basée sur la fixation d'une couche monomoléculaire d'adsorbat.
- La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide.

De nombreux autres modèles peuvent être utilisés, qu'ils soient des modèles théoriques ou empiriques afin de décrire la relation entre la masse de l'adsorbat fixé à l'équilibre, et la concentration sous laquelle elle a eu lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isothermes

En cette étude, et afin de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption du Chrome par le sol, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich, le plus utilisé dans les études d'adsorption rencontrés dans la bibliographie (*Yasar et al., 2009*).

4.3.1 Isotherme de Freundlich

Ce modèle est souvent employé dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. (*Reddy et al., 1997*), Il se présente sous la forme :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Où

K_f : Constante de Freundlich (capacité relative d'adsorption).

1/n : Exposant de Freundlich.

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (g.g⁻¹).

C_e : Concentration à l'équilibre (g.l⁻¹).

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(K_f) + \frac{1}{n} \text{Ln}(C_e) \quad (6)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine K_f .

L'extrapolation de cette équation pour $C_e = C_0$, à condition que $C_0 = \text{constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (Q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

4.3.2 Isotherme de Langmuir

Dans certains cas, l'adsorption obéit à l'équation de Langmuir qui repose sur un certains nombres d'hypothèses : (*Reddy et al., 1997*)

- ❖ L'adsorption se produit seulement sur des sites spécifiques.
- ❖ L'adsorption maximale forme une couche mono moléculaire.
- ❖ Les sites sont énergiquement homogènes.
- ❖ Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

$$Q_e = Q_{\max} b \frac{C_e}{(1 + bC_e)} \quad (7)$$

Où

Q_e : Quantité de soluté fixée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mole/g ou g/g).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (g/l ou mole/l).

$Q_{\max} \cdot b$: Constantes de Langmuir.

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne ce qui suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \left(1 + \frac{1}{b} C_e \right), \text{ et } \frac{Q_e}{C_e} = \frac{1}{Q_{\max}} \left(C_e + \frac{1}{b} \right) \quad (8)$$

4.4 Elimination du chrome par les matériaux naturels

Les phases organiques, contenues dans le sol, tels que les phyllosilicates et les hydroxydes sont de véritables réservoirs à chrome. Ils contiennent parfois des concentrations importantes en Cr(III) comparées à celle de l'eau. Ceci résulte de la capacité que possèdent ces solides vis à vis de la sorption du chrome (III) et par conséquent l'atténuation de sa concentration en solution. Pour cette raison, ces dernières années, il y a eu une augmentation considérable de l'usage de sorbants naturels pour contrôler la concentration des ions métalliques, solubles en milieux aqueux, comme c'est le cas pour le Chrome. Quelques expériences de l'adsorption du chrome ont été réalisées sur des supports tels que les argiles, les zéolithes, le charbon actif ... Ces expériences de sorption consistent en général à mesurer dans des réacteurs fermés la quantité de chrome restant en solution après interaction avec des sorbants cités précédemment. Différents paramètres ont été pris en compte, notamment le pH, la température, la nature du solide et celle de l'espèce chromique.

Certaines études faites sur l'adsorption du chrome sur des supports naturels sont :

Suresh Gupta et B.V. Babu ont étudié l'influence du pH sur la sorption du Cr (VI) sur la sciure de bois. L'adsorption maximale de Cr (VI) sur la sciure de bois est obtenue à pH 1. Les données d'équilibre pour l'adsorption du Cr (VI) sur la sciure ont été étudiées avec différents modèles d'isothermes tels que Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Koble-Corrigan, Tempkin, Dubinin-Radushkevich. L'utilisation du modèle de Langmuir s'est avéré la plus appropriée pour cette étude et la capacité d'adsorption maximale obtenue était de 41.5 mg / g à pH 1. Ils avaient aussi conclu que le processus en question suit la cinétique d'adsorption de second ordre après avoir obtenus les constantes de vitesse de réaction correspondantes.

En 2004, une étude menée par Arunima sharma et Krishna G. de l'université de Gauhati en Inde, visait à développer un adsorbant à partir des feuilles de l'arbre de Neem (*Azadirachta indica*) pour l'élimination des ions métalliques particulièrement le chrome hexavalent, s'est avéré très efficace où le rendement a dépassé les 87 % à la dose 1,6 g / dm³ en 300 mn de contact, au pH compris entre 4,5 et 7,5 et à la température ambiante.

K. K. Singh et al. Ont utilisé du son de blé comme biosorbant pour éliminer le chrome hexavalent des solutions aqueuses. Ils ont étudié l'adsorption en fonction

des paramètres d'influence tels que le pH du milieu, la température, le temps de contact, et la quantité de l'adsorbant utilisé. L'adsorption maximale a eu lieu à pH 2, concentration initiale de 200 mg / L, et à la température 40°C. Ils ont aussi remarqué que l'adsorbant utilisé contribue fortement à éliminer le chrome trivalent. L'équilibre de sorption s'est avéré conforme aux modèles de Langmuir et Freundlich.

Griffin et al ont étudié l'influence du pH sur la sorption de Cr(III) sur deux types d'argiles : la kaolinite et la montmorillonite. Ils ont conclu que cette sorption dépend d'une part du pH, des suspensions d'argile, et d'autre part, des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés.

Ces auteurs, ont montré que dans la zone de pH 2,5 - 5 :

- L'adsorption du Cr(III), par ces deux adsorbants, est régie par un mécanisme d'échange cationique, et les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que le pH de suspension d'argile augmente,
- Pour un même pH les quantités fixées par la montmorillonite sont supérieures à celles retenues par la kaolinite. Ce comportement a été attribué au fait que ces deux argiles n'ont pas la même structure.

Une étude concernant l'adsorption du chrome trivalent sur le charbon actif a été effectuée par Ramos et al. Les résultats de cette étude ont conduit, pour une concentration initiale en Cr(III) de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ M, aux conclusions suivantes : A pH 5, 70% du chrome en solution est sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ qui est fortement adsorbé par le charbon actif ; A pH 4, le chrome se présente sous forme Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ avec une distribution respectivement égale à 40 et 60 %. La fixation de Cr(III) est par conséquent 10 fois moins par le charbon actif ; A pH inférieure à 2, tous le Cr(III) existe sous forme de Cr^{3+} . Ce dernier n'est pas adsorbé par le charbon actif ; A pH inférieure à 6,4, le Cr(III) précipite sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Enfin Chakir A. et al., ont étudié l'adsorption du chrome (III) sur la perlite et la bentonite, ils ont montré que :

- La capacité de fixation du chrome (III) par la bentonite est beaucoup plus importante que celle de la perlite ;
- Pour les deux matériaux, la fixation est favorisée avec l'augmentation du pH ;
- La cinétique de fixation du Cr (III) sur la perlite est beaucoup plus lente que sur la bentonite ;
- L'adsorption du Cr (III) sur la perlite est régit, aux pH acides, par une complexation de surface. Cependant à pH basique le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ réagit avec la

perlite selon un mécanisme qui diffère probablement de celui de la précipitation de surface,

- A $\text{pH} < 4$, le mécanisme de sorption du Cr(III) sur la bentonite est un échange cationique entre le sorbat et les cations existants dans l'espace interfolaire. Lorsque le pH augmente, la précipitation de surface devient dominante.

Partie II : Expérimentation

Chapitre 5 : Matériels & Méthodes

5.1 Introduction

Ce travail est basé sur une étude expérimentale dont l'objectif est d'évaluer la rétention du chrome dans le sol de la région d'Ain Oussera. La technique choisie pour l'évaluation de l'adsorption est la méthode batch.

Nous avons commencé la partie expérimentale de ce travail par la caractérisation des échantillons du sol utilisé afin de déterminer la composition de l'adsorbant utilisé. Pour cela l'analyse par activation neutronique s'est avéré largement suffisante, et a été complété aussi par la Diffraction au Rayons X afin d'avoir la composition de la fraction minérale des échantillons des sols en question.

Le deuxième chapitre de cette partie a été consacré à la technique des radiotraceurs et l'évaluation de la rétention par détermination du temps d'équilibre (temps au bout duquel la rétention s'est stabilisée), en fonction du pH, de la température, de la concentration initiale du porteur, et de la masse de l'adsorbant.

5.2 Méthodes et techniques utilisées pour l'évaluation de l'adsorption

5.2.1 Choix du site et données climatologiques

Le site a été choisis sur la base de certaines conditions dictées par :

- Nous favorisons les points qui n'ont jamais subis d'étude analytique auparavant, afin d'éviter la répétition des travaux et analyses, et aussi pour enrichir la base de données nationale des études pédologiques et environnementales en général.
- Tous les points choisis sont proches des axes routiers de la région, et le sol n'a pas subis de modifications physiques ou chimiques.

L'étude pédologique de la région réalisé par le Ministère de l'aménagement du territoire, de l'environnement et du tourisme en 2008, dans le cadre du projet de la nouvelle ville de Boughezoul, a permis de définir le sol comme étant brun calcaire calcimagnésique appartenant au groupe des Rendzines. L'horizon au dessus de la croûte est généralement de texture grossière, plus ou moins calcaire, parfois légèrement salé avec un taux de matière organique toujours inférieur à 2%.

Le climat de la région d'Ain Oussera est aride supérieur, selon le Climagramme d'Emberger, chaud sec en été, froid et rigoureux en hiver (voir Fig. 2)

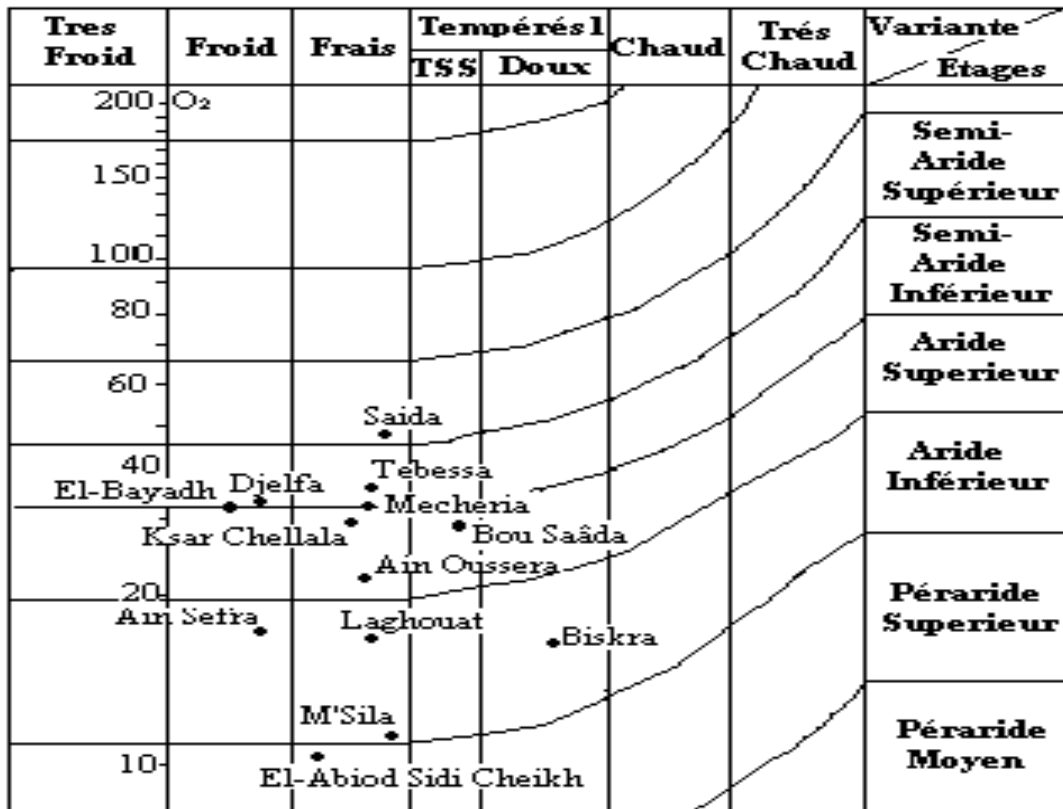


Figure 2: Climagramme d'Emberger

Les quatre points d'échantillonnage ont été identifiés au préalable sur une carte géographique de la région d'Ain Oussera, à un rayon d'environ vingt kilomètre du site. (voir carte géographique à l'annexe, page 82)

- Le point d'échantillonnage du nord se situe au lieu dit Bir-Brahim, à l'est de la nouvelle ville de Bougezoul dans la wilaya de Médéa.
- Celui du sud est situé à l'entrée nord du village Draa-Swari.
- Le point représentant l'est du site se situe au cimetière de Birine.
- Celui de l'ouest se situe au lieu dit Elkhachem près de la route nationale 1.

Les échantillons d'une masse d'environ 500 g, ont été prélevés sur une profondeur allant jusqu'à 50 cm à différents intervalles répartis comme suit : (0 - 2cm) ; (2 - 4cm) ; (4 - 6cm) ; (6 - 8cm) ; (8 - 10cm) ; (10 - 15cm) ; (15 - 20cm) ; (20 - 25cm) ; (25 - 30cm) ; (30 - 35cm) ; (35 - 40cm) ; (40 - 45cm) ; (45 - 50cm).

Après un séchage pendant plus de 48 heures à l'air libre du laboratoire, les échantillons prélevés ont subis une analyse granulométrique, qui consiste à :

- Elimination de la matière organique : Attaque avec de l'eau oxygénée.
- Tamisage (2 mm)
- Dispersion de la phase minérale : (A l'aide d'une résine cationique).

Pour former notre échantillon du sol, nous avons procédé au mélange des échantillons des différentes profondeurs, en prenant 10 g de chaque. A la fin de cette opération, on a pu obtenir quatre échantillon de sol représentant les quatre régions (Nord, sud, est et ouest).

5.2.2 Caractérisation des échantillons du sol

En plus de l'analyse par activation neutronique, nous avons complété la caractérisation des échantillons des sols par la diffraction aux rayons X (DRX), et la spectrophotométrie infra rouge à transformé de Fourier (FTIR).

a) Diffraction aux rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée dans cette étude pour caractériser les phases cristallines présentes dans les échantillons.

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans l'échantillon du sol

L'équipement utilisé est un diffractomètre automatique de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) fonctionnant à une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage de l'angle 2θ comprise entre 2 et 80° . Le pas de mesure 2θ est de $0,04^\circ$ avec un temps d'accumulation de 1 seconde par pas.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre. Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

L'échantillon que nous avons préparé pour la diffraction à Rayon X a été attaqué par l'eau oxygénée afin d'éliminer toutes matières organiques contenues dans l'excipient. L'analyse nécessite une faible quantité d'échantillon.

b) Spectrophotométrie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le même échantillon que nous avons utilisé pour la caractérisation DRX, est réutilisé pour l'analyse par FTIR. Cette analyse permet de confirmer les bandes caractéristiques de la fraction organique contenues dans le sol.

Ces analyses ont été effectuées sur un Spectrophotomètre Infrarouge de marque Infracal FT-02 (Alumex, logiciel SPLUM1.02). La gamme de balayage s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

L'échantillon en poudre est préalablement broyé, le KBr est séché pendant au moins vingt-quatre heures à 120°C. La pastille est préparée avec un mélange de 99.7% massique de KBr et 0.3% de l'échantillon à analyser, elle est ensuite pressée à 12,5 t/cm^2 pendant quelques secondes.

c) Analyse par activation neutronique

La méthode d'analyse par activation neutronique a été utilisée dans ce travail afin de déterminer la composition des différents échantillons des sols en éléments traces, et plus particulièrement le Chrome. Les échantillons et le standard ont été pesés à l'aide d'une balance analytique à 0,1 mg d'erreur. Les échantillons et l'enveloppe vide en feuillets d'aluminium sont par la suite déposés dans une capsule d'irradiation. Un paquet contient les échantillons, et un autre contient l'enveloppe vide.

Les conditions d'irradiation sont : Huit heures d'irradiation au réacteur Essalam du Centre de Recherche Nucléaire de Birine, à un flux neutronique de $6,8 \cdot 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ au réacteur nucléaire Essalam. Après un refroidissement de quelques jours, la capsule a été coupée et les enveloppes sont récupérées pour subir la phase de mesure dans la chaîne de spectrométrie gamma.

5.2.3 Technique des radiotraceurs

La technique des radiotraceurs est largement utilisée dans plusieurs spécialités (médecine, pharmacie, hydrogéologie, environnement, industrie, etc...), elle permet de faire des évaluations ou d'interpréter une cinétique réactionnelle, en utilisant des éléments faiblement radioactive dissous, qui présentent une faible toxicité, et qui sont facilement détectés par un détecteur Gamma.

L'addition du radiotraceur au système a comme conséquence la dilution isotopique des espèces chimiques d'intérêt. Donc c'est un radionucléide du corps dissous auquel on s'intéresse.

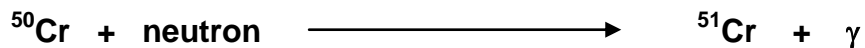
Cette technique est utilisée dans notre travail pour quantifier le rendement de l'adsorption du Chrome stable (porteur) sur les fractions du sol avec une très faible quantité de Chrome radioactif.

Les concentrations du corps dissous d'intérêt sont calculées à partir des activités de radionucléide des échantillons et des solutions initiales (normes), en raison de leur similitude chimique.

Le radiotraceur du chrome utilisé dans notre travail a été préparé comme suit :

- Le radiotraceur du chrome hexavalent : 0,0019 g de K_2CrO_4 a été mis dans une enveloppe en Aluminium de pureté nucléaire, puis le tout dans une capsule d'irradiation scellée. Après irradiation, nous avons procédé à la dissolution à l'aide de l'eau désionisée.
- Le radiotraceur du chrome trivalent : 0,088 g de Chrome métallique est mis de la même manière dans une enveloppe en Aluminium et une capsule scellée, et après irradiation, la dissolution a été réalisé par attaque avec de l'acide chlorhydrique.

L'irradiation a duré pendant 8 heures dans le cœur du réacteur Essalem du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Une fois irradié le chromate de potassium est dissout dans l'eau désionisée, et le chrome métallique est dissout par attaque avec de l'acide chlorhydrique. Le schéma de la réaction d'irradiation du chrome est donné comme suit :



La mesure de l'activité des solutions expérimentales contaminées par le chrome radioactif est réalisée par une chaine de mesure Spectrométrie Gamma pendant 1200 secondes par échantillon, tout en respectant la même géométrie des fioles, avant et après l'expérience, avec un détecteur de Germanium hyper pur refroidit sous azote liquide, de marque CANBERRA, Piloté par un logiciel Génie 2000.

Nous introduisons des solutions en chrome (porteur) à 1 ppm de concentration, auxquelles nous ajoutons un volume de 250 μl de solution de chrome radioactif (traceur), et 500 mg d'adsorbant.

- Toutes les expériences sont réalisées en réacteur fermé dans de petits flacons de 50 ml de volume.

- Les solutions étalons du chrome (VI) ont été préparées à partir d'une solution mère de bichromate de potassium K_2CrO_4 dissoute dans un volume connu d'eau désionisée à la valeur de concentration désirée.
- Pour le chrome (III) nous avons tout d'abord procédé à la dissolution du chrome métallique par attaque avec une solution de HCl (35%), suivi d'une neutralisation avec du NaOH (pastilles dissoutes dans de l'eau).
- A chaque mesure d'activité du chrome radioactif, on a associé une autre sans le traceur représentant le blanc qui sera ensuite déduite du résultat trouvé.
- Les flacons sont mis sur une table oscillante (Bioblock scientific) réglée à 350 oscillations par minute.
- La phase solide et la phase liquide sont séparées par un dispositif de filtration sur papier filtre type HA (0.45 μ m).
- Le chrome restant en équilibre est analysé par spectrométrie gamma (mesure de l'activité).
- Toutes les étapes de l'étude se déroulent à température ambiante, sauf pour le cas de l'influence de la température.

Le rendement d'adsorption R est calculé selon la relation suivante

$$R(\%) = \frac{(A_i - A_f)}{A_i} \times 100 \quad (9)$$

Ou A_i et A_f désignent respectivement l'activité initiale et l'activité finale de la solution. Le logiciel Genie 2000 qui pilote l'appareil assure la visualisation des spectres γ et le calcul des activités. La Figure 2 concernant le logiciel Genie 2000 montre un spectre gamma d'une solution de chrome (1 mg/l) tracée par du chrome radioactif ^{51}Cr .

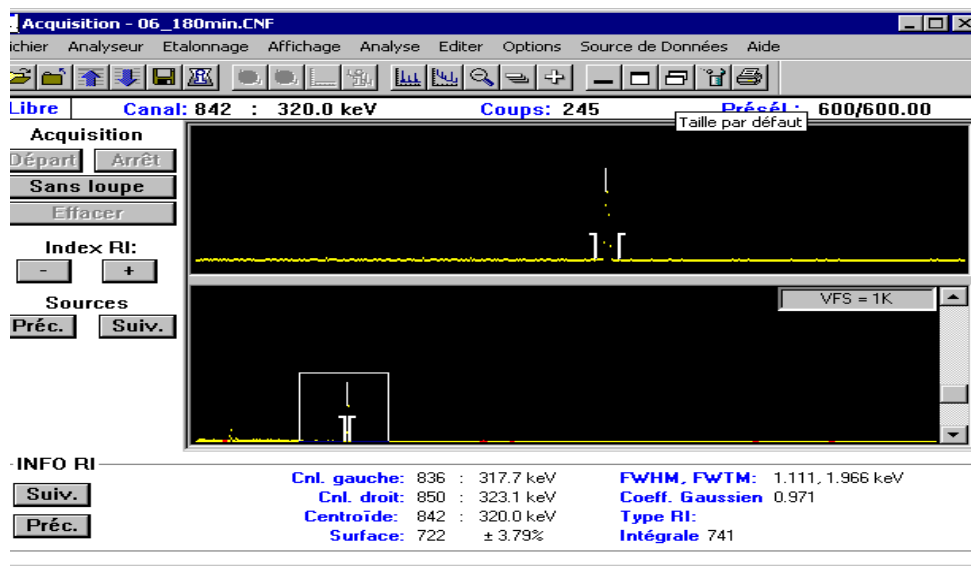


Figure 3: Spectre gamma d'une solution de chrome tracée par ^{51}Cr

5.2.4 Evaluation de l'adsorption du Chrome dans le sol.

a) Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat (le chrome trivalent et hexavalent) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Les concentrations en micropolluant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques.

Le protocole expérimental s'est déroulé comme suit :

Une solution de Cr (50 ml de volume et à 1 ppm de concentration) est mise en contact avec une masse de 0,5 g de l'échantillon du sol, à la température ambiante du laboratoire, variant entre 15 et 17 °C. Le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur comprise entre 6 et 7 par ajout de la solution préparée de NaOH.

Après réaction, la phase solide et la phase liquide sont séparées en utilisant un Kit de filtration avec membrane de 0,45µm en cellulose Nitrates (Sartorius), et les filtrats sont immédiatement analysés par dosage de l'activité du chrome radioactif, par spectrométrie gamma.

Les échantillons sont prélevés à plusieurs intervalles de temps, et il a été constaté qu'au bout de moins de vingt minutes la quantité de chrome retenu devient stable. A cet effet, le temps de contact pour les expériences suivantes est fixé à vingt minutes.

b) Effet du pH de la solution

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des ions métalliques sur des substrats minéraux. Il constitue un facteur dont le rôle est crucial pour la mobilité de ces ions métalliques, car il influence le nombre de charges négatives pouvant être mises en solution (*Benhammou et al., 2007*). D'une façon générale, lorsque le pH augmente, les cations sont moins solubles et les anions sont plus solubles (*Selvaraju et al., 2009*). De plus, l'augmentation de pH induit souvent la formation d'espèces précipitées qui peuvent limiter la solubilité et la biodisponibilité de toutes les espèces ioniques (*Xue et al.2009*). Cependant, elle entraîne également la dissolution de matières organiques et la formation consécutive de complexes organométalliques plus solubles (*Ramos et al, 1994*). Les variations de pH ont donc des conséquences complexes et parfois contraires sur la mobilité des métaux lourds.

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du chrome a été effectuée pour les valeurs 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 12. L'ajustement est réalisé avec des solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide chlorhydrique. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique.

Le pH-mètre utilisé dans ce travail est celui du laboratoire de chimie du réacteur Es Salam de marque CONSORT 835.

c) Effet de la température

La température du sol dépend en premier lieu de la météorologie, et donc du climat, mais elle est également liée à l'activité biologique et influence rétroactivement la formation de complexes avec des ligands inorganiques, en modifiant l'activité de l'élément en solution (*Weidong et al., 2009*).

La température a un impact direct sur la mobilité des éléments métalliques en déplaçant les équilibres des réactions de dissolution-précipitation et co-précipitation, ainsi qu'un impact indirect, en modifiant la teneur en eau du sol, ou le pH.

Dans ce travail, l'influence de la température du milieu sur le taux de rétention du chrome a été étudiée pour différentes valeurs à savoir : 5, 10, 30, 40 et 60°C, en maintenant les mêmes autres conditions de travail sus citées.

d) Effet de la concentration initiale

En maintenant les mêmes conditions opératoires de travail sus mentionnées et le pH optimal déterminé précédemment, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale du porteur en utilisant six différentes valeurs à savoir : 0,1 ; 0,5 ; 5 ; 20 ; 100 ; et 1000 mg.l⁻¹.

Les concentrations des solutions préparées ont été vérifiées par colorimétrie (HACH 880).

5.2.5 Mesure du coefficient de distribution (Kd)

Il est défini à l'équilibre comme étant le rapport entre la concentration d'un polluant associé à la phase solide (dans notre cas le sol), à sa concentration en phase liquide (solution du sol). Ce paramètre est le plus souvent utilisé pour caractériser la résultante des paramètres de sorption/désorption d'un élément chimique dans un sol. Il englobe donc divers mécanismes biogéochimiques, eux mêmes influencés par les propriétés intrinsèques du sol et de l'élément considéré.

Le coefficient de distribution est spécifique au type de sol étudié. Ses valeurs peuvent donner des renseignements plus au moins suffisantes de l'état de l'adsorbant.

La détermination de ce coefficient permet également d'établir un programme de surveillance des eaux souterraines et d'évaluer l'impact de pollution sur l'environnement et l'homme.

Si on prend comme soluté ou polluant l'élément qui a fait l'objet de la présente étude, en l'occurrence le Cr sous forme de chromate de potassium, on peut alors déterminer le Kd comme étant le rapport de la concentration du polluant (Cr) dans la phase solide et la concentration du même élément dans la phase liquide à l'équilibre.

$$Kd = \frac{C_s}{C_l} \quad (10)$$

Avec :

Kd : Coefficient de distribution en l/kg

Cs : Concentration du chrome dans la phase solide en g kg⁻¹.

Cl : Concentration du chrome dans la phase liquide en g l⁻¹.

$$Kd = \frac{\text{g de chrome} / \text{kg de sol}}{\text{g de chrome} / \text{l de la solution}} \quad (11)$$

Le pourcentage de chrome retenu par le sol est exprimé par la relation suivante:

$$R = \left(\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) 100 \quad (12)$$

Avec :

A_0 : L'activité initiale en cps (coups par seconde)

A_f : L'activité finale en cps

R : Le Taux de rétention du chrome dans le sol en %.

On aura

$$Kd = \left(\frac{R}{100 - R} \right) \left(\frac{V}{M} \right) \quad (13)$$

Où

V : Le volume de la phase liquide en litre. Et

M : La masse du sol en kg.

5.2.6 Spectrométrie Gamma appliquée à l'évaluation de l'adsorption.

La spectrométrie gamma a été utilisée dans ce travail afin d'effectuer simultanément les analyses qualitative et quantitative du chrome dans les solutions préparées. Ainsi, l'énergie du photon peut nous renseigner sur l'élément et le nombre de photons émis et sur sa quantité. En effet, la localisation du pic photoélectrique et son intensité nous renseigne respectivement sur la nature du radioélément et sa concentration.

Dans notre étude, l'activité γ du chrome radioactif est mesurée grâce à une chaîne de spectrométrie γ utilisant un détecteur coaxial **HPGe** d'efficacité 30% et résolution 1,8 keV à la raie 320 keV du ^{60}Co .

Chapitre 6 :

Résultats et discussions

6.1 Caractérisation des échantillons du sol

6.1.1 Analyse granulométrique

La granulométrie a été déterminée selon la norme NF X 31-107 (AFNOR, 2004) au laboratoire de chimie du CRNB. Cette norme permet une détermination de la distribution granulométrique en cinq fractions. Il s'agit des argiles (0 à 2 μm), des limons fins (de 2 à 20 μm), des limons grossiers (de 20 à 50 μm), des sables fins (de 50 à 200 μm), et des sables grossiers (de 200 à 2000 μm).

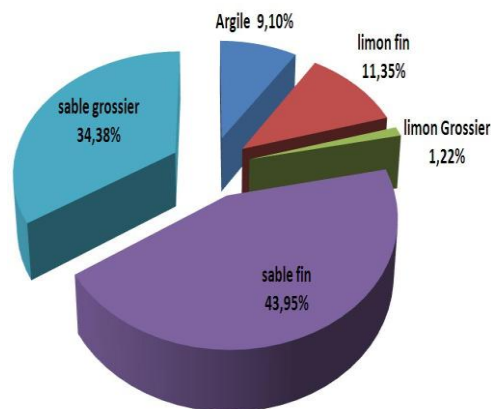


Figure 4: Répartition granulométrique du sol de la région Est.

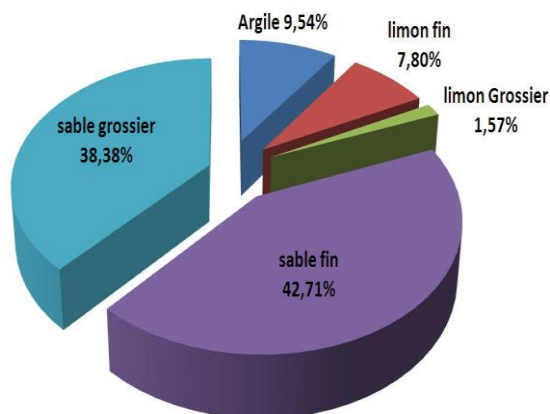


Figure 5: Répartition granulométrique du sol de la région Ouest.

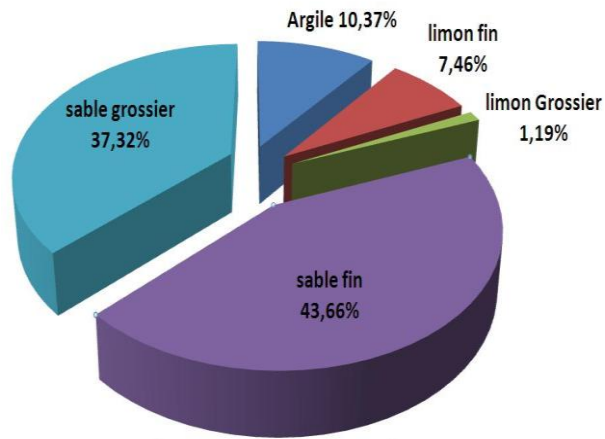


Figure 6: Répartition granulométrique du sol de la région Nord

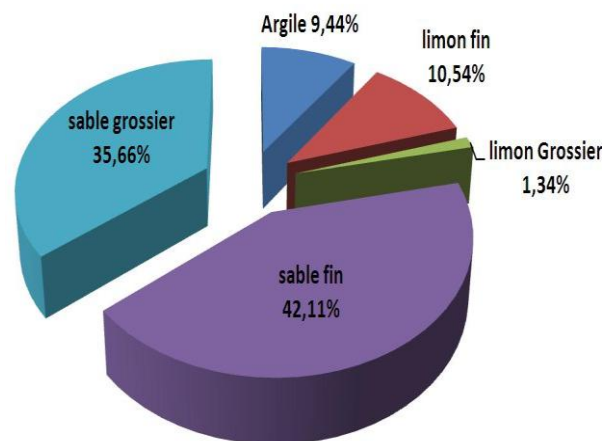


Figure 7: Répartition granulométrique du sol de la région Sud

Nous remarquons une ressemblance des résultats de l'analyse granulométrique pour les cinq échantillons des sols. On dira alors que le sol de cette région est sableux, légèrement limoneux, avec une présence significative de la fraction argileuse par un taux avoisinant les 10 %. Ce qui a laissé supposé que le sol de cette région offre des propriétés de sorption assez intéressantes.

6.1.2 Analyse des échantillons du sol par activation neutronique

Les résultats des analyses des échantillons des sols par activation neutroniques sont résumés dans le tableau 7 (Les concentrations sont exprimées en ppm)

Tableau 7: Résultats de l'analyse par activation neutronique du sol

	Est	Ouest	Nord	Sud	P
U	24 ± 1	15 ± 1	21 ± 1	17 ± 1	-
Th	3 ± 0,1	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,2	2,4 ± 0,1	4.1 ± 0.2
Ce	25,2 ± 0,9	30,4 ± 1,6	30,3 ± 1,5	24,4 ± 1,1	31.1 ± 1.6
Eu	0,71 ± 0,03	0,61 ± 0,03	0,75 ± 0,04	0,6 ± 0,03	0.58 ± 0.03
Ba	504 ± 26	525 ± 27	672 ± 35	408 ± 21	-
As	8,9 ± 0,4	5,1 ± 0,3	5,6 ± 0,3	2,8 ± 0,1	-
Cs	1,1 ± 0,05	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1 ± 0,05	1.46 ± 0.09
Sc	2,7 ± 0,1	4,8 ± 0,2	4,7 ± 0,2	2,8 ± 0,1	4.6 ± 0.2
Zn	1,6 ± 0,08	1,4 ± 0,07	1,1 ± 0,06	0,9 ± 0,05	35 ± 2
Co	6,6 ± 0,3	9,1 ± 0,5	9,8 ± 0,5	5,9 ± 0,3	5.4 ± 0.3
La	11,3 ± 0,6	14,1 ± 0,7	14,1 ± 0,7	10,1 ± 0,5	-
Fe (%)	1,2 ± 0,06	2,2 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,25 ± 0,06	1.3 ± 0.07
Na	644 ± 33	883 ± 45	1567 ± 80	671 ± 34	-
Yb	1,2 ± 0,06	1 ± 0,05	1,1 ± 0,05	0,9 ± 0,04	-
Cr	4,4 ± 0,2	6,8 ± 0,3	5,6 ± 0,3	3,3 ± 0,2	32 ± 2
Hf	8,1 ± 0,4	4,3 ± 0,2	6 ± 0,3	7,1 ± 0,3	5.6 ± 0.3
Tb	0,4 ± 0,02	47 ± 2	0,4 ± 0,02	-	0.3 ± 0.04
K (%)	3,9 ± 0,2	36 ± 1,8	3,7 ± 0,2	3,7 ± 0,2	-
Sb	0,11 ± 0,005	0,06 ± 0,003	0,07 ± 0,003	0,06 ± 0,003	-
Br	29 ± 1	32 ± 2	38 ± 2	20 ± 1	-

Afin d'avoir une idée plus claire sur la composition des sols considérés et pouvoir comparer ces résultats par rapport à d'autres, nous avons analysé un autre échantillon que nous avons nommé (P) prélevé d'une zone proche d'une activité industrielle générant une pollution au chrome et supposée contaminée (l'échantillonnage effectué aux alentours d'une tannerie) et nous l'avons aussi analysé par activation neutronique dans les mêmes conditions.

Nous avons remarqué que la concentration du chrome est en moyenne cinq fois plus grande dans l'échantillon (P) par rapport à nos échantillons. La distance qui sépare les deux lieux est de 100 km.

Nous avons aussi effectué des essais d'adsorption pour l'échantillon P et nous avons remarqué que la rétention est moins importante que dans les autres.

6.1.3 Analyse des échantillons du sol par Diffraction aux Rayons X.

Les spectres DRX montrés par les différentes figures qui suivent représentant les échantillons de sol de la région d'Ain Oussera, nous révèlent qu'il n'y avait pas de grandes différences entre les diffractogrammes des échantillons de sol. Selon les figures obtenues, on remarque la présence de la fraction minérale argileuse 1:1 (Kaolinite) où les pics sont situés dans le domaine angulaire étudié 7,13 – 7,20 Å, et la fraction minérale argileuse 2:1 (Illite, Smectite) aux pics situés dans le domaine angulaire à 5 Å et 3,33 – 3,35 Å, avec quelques impuretés de quartz, calcite et feldspath.

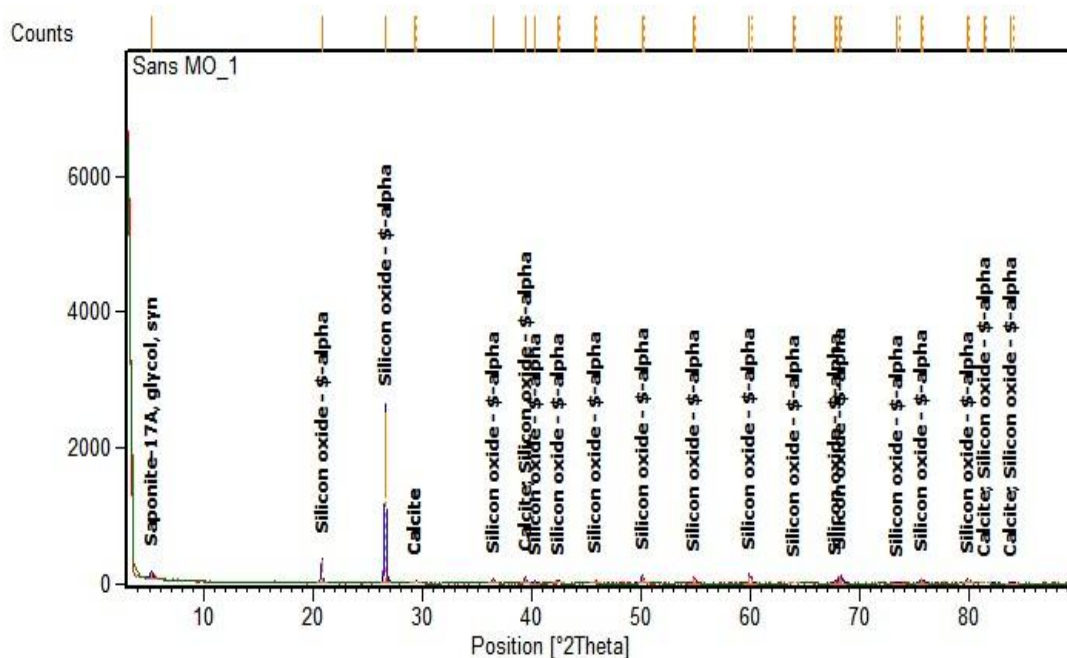


Figure 8: Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région Est du site

D'après la figure présentée ci-dessus, on remarque que le spectre de diffraction aux Rayons X de l'échantillon prélevé à l'Est, est composé de calcite, de saponite 17 Å, et d'oxyde de silicium de structure cristalline alpha.

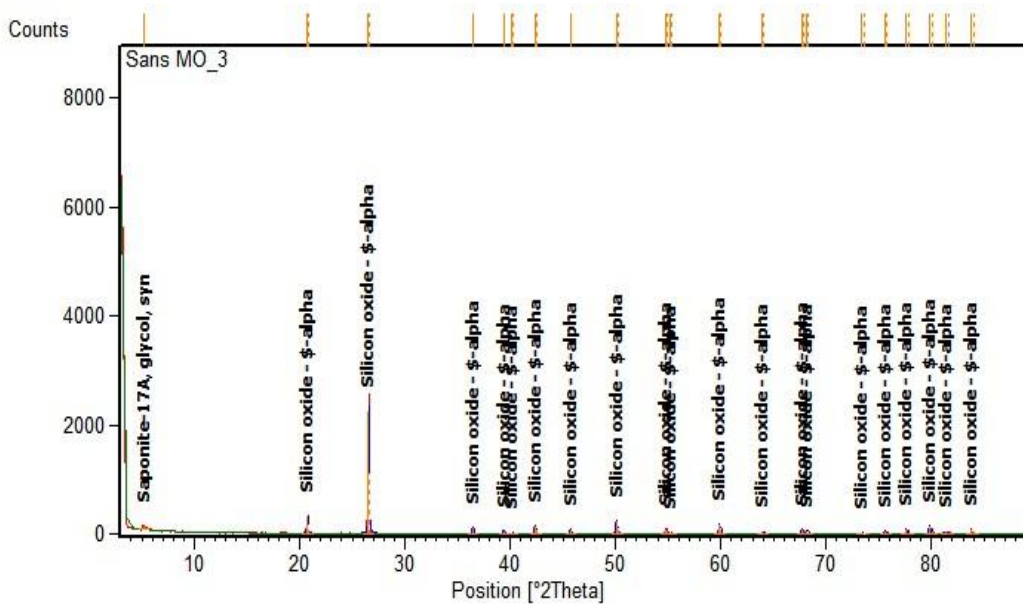


Figure 9: Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région ouest du site

L'analyse par diffraction aux rayons X de l'échantillon du sol de la région ouest du site, montre qu'il est composé essentiellement de saponite et d'oxyde de silicium.

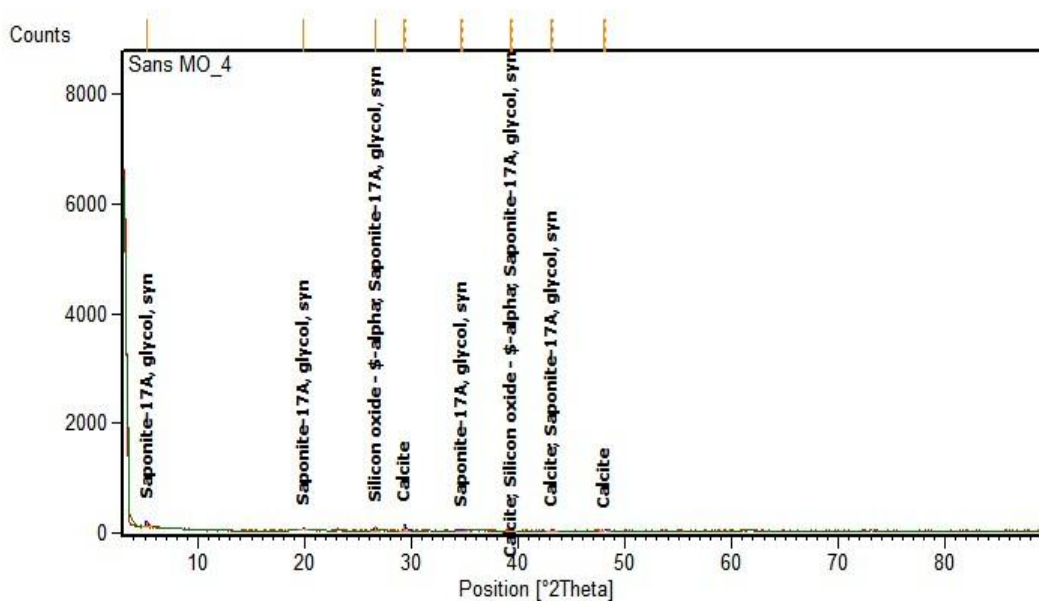


Figure 10: Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région Nord du site

La composition de l'échantillon prélevé en nord est identique à celui prélevé à l'est conformément au spectre de diffraction aux rayons X (Figure 9). Il en est de même pour l'échantillon du sud (Figure 10).

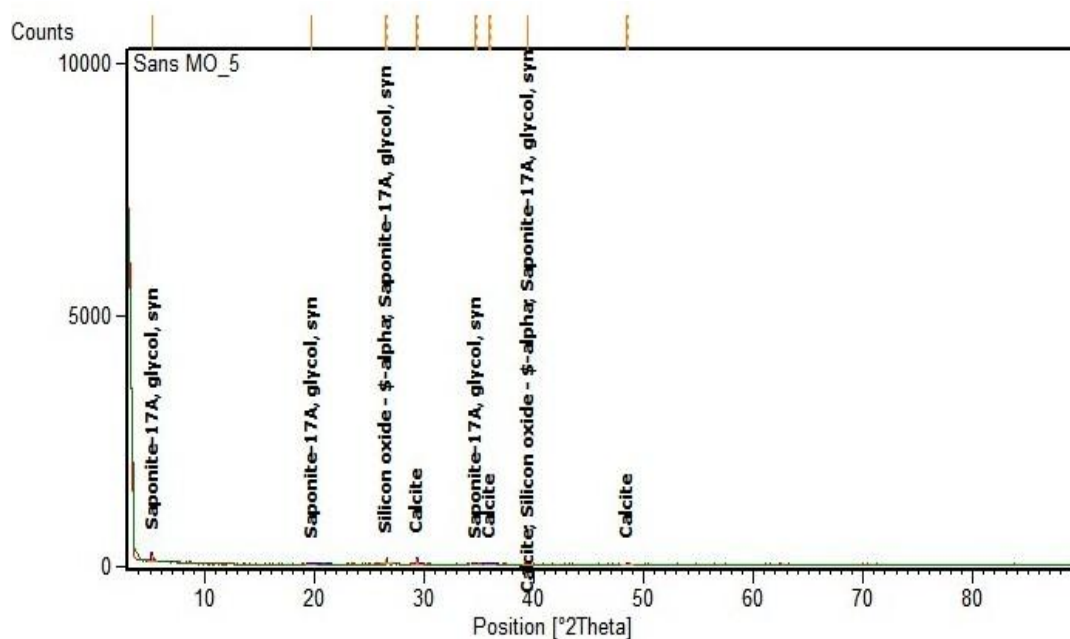


Figure 11: Spectre DRX de la fraction fine du sol de la région Sud du site

Ces diffractogrammes illustrent ce qui est rapporté sur la bibliographie, et que nous avons porté sur la DRX, en confirmant la nature des phases argileuses existantes dans le sol. Nous dirons alors que la smectite, l'illite et la kaolinite sont bien présentes dans le sol de la région. Nous constatons également, que la smectite est en proportion relativement élevée. En effet ces deux argiles sont le siège généralement des phénomènes de sorption irréversible, illustré par la migration des polluants (cations) dans les espaces interfoliaires où ils sont piégés, particulièrement les métaux lourds. La kaolinite qui est une argile à simple feuillet présente une adsorption souvent réversible aux bordures de ces feuillets.

6.1.4 Analyse des échantillons du sol par spectrométrie infra rouge (FTIR).

Dans le but de voir les différents éléments structuraux de la fraction fine du sol de la région, nous avons effectué une série d'analyse par spectrophotométrie FTIR. Les deux constituants principaux, dont nous voulons examiner leur présence dans la fraction fine, sont ; les argiles et les substances humiques. Ces composés, comme nous l'avons déjà mentionné dans la partie théorique, confèrent aux sols des propriétés très intéressantes de sorption des polluants, en formant le complexe argilo-humique, dit complexe absorbant. Les figures suivantes présentent les spectres d'absorption IR des échantillons des sols.

File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\CHIMEI\ES DOCUMENTS\GANISOL-EST SPA			Date	25 Aug 2009 11:59:48
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm-1)
Spectrum Range	397.3843 - 4000.8506	Points Count	935	Date Specifier	3.8581
				Y Axis	Absorbance

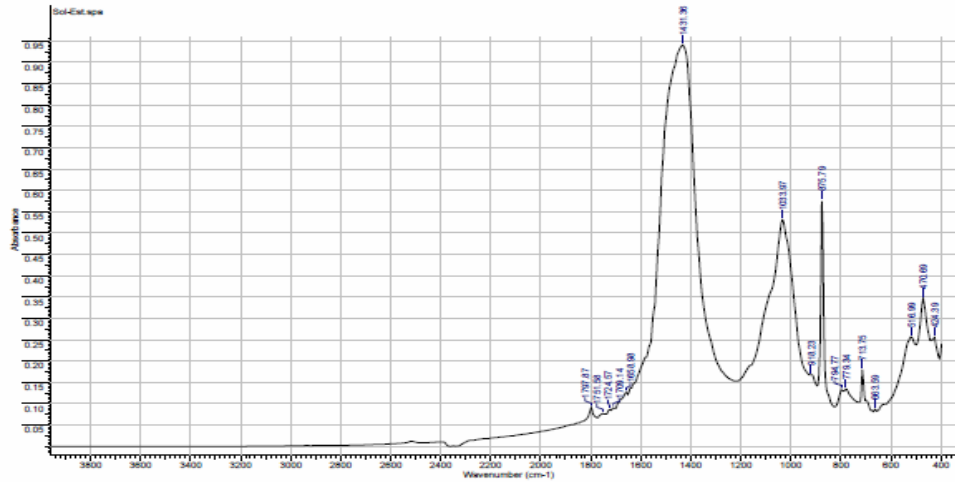


Figure 12: Spectre infrarouge du Sol de la région Est du site

File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\CHIMEI\ES DOCUMENTS\GANISOL-NORD SPA			Date	25 Aug 2009 11:16:38
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm-1)
Spectrum Range	397.3843 - 4000.8506	Points Count	935	Date Specifier	3.8581
				Y Axis	Absorbance

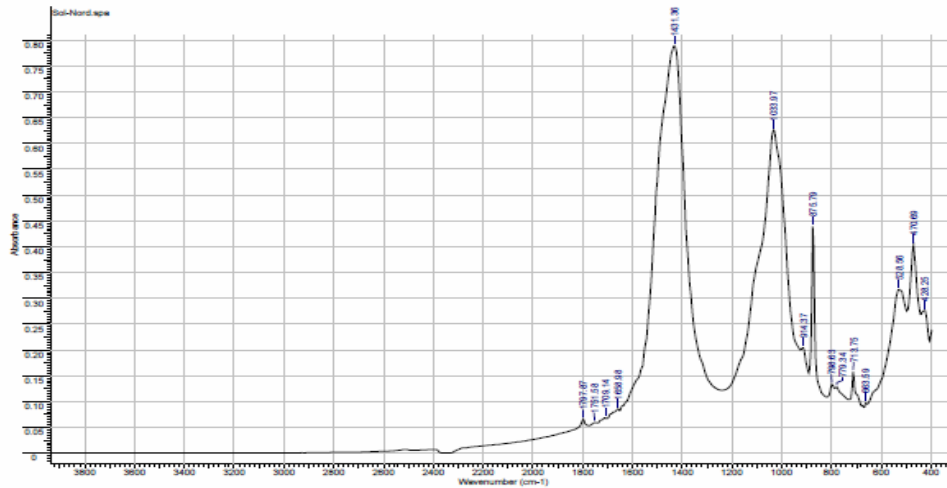


Figure 13: Spectre infrarouge du Sol de la région Nord du site

File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\CHIMEI\ES DOCUMENTS\GANISOL-EST SPA			Date	25 Aug 2009 11:59:48
Technique	Infrared	Spectral Region	IR	X Axis	Wavenumber (cm-1)
Spectrum Range	397.3843 - 4000.8506	Points Count	935	Date Specifier	3.8581
				Y Axis	Absorbance

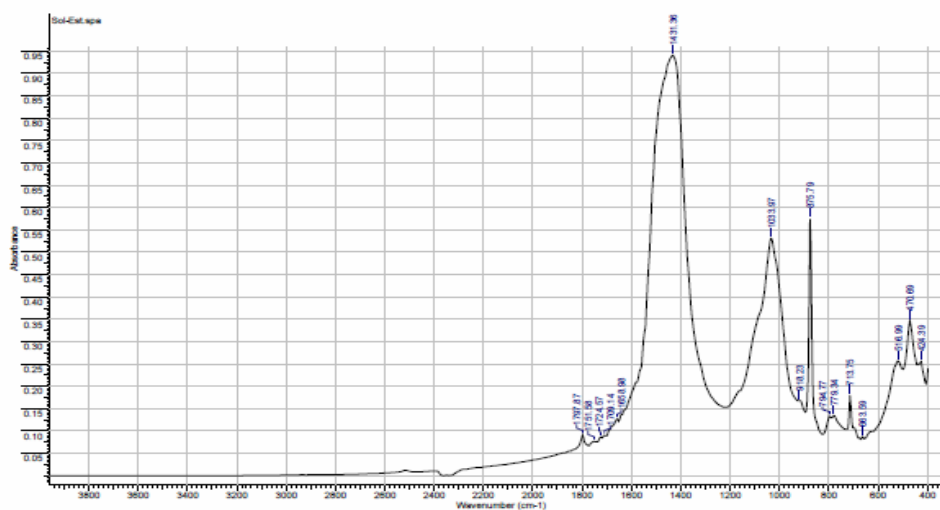


Figure 14: Spectre infrarouge du Sol de la région Ouest du site

File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\SCHEMES DOCUMENTS\GANISOL-SUD SPA	Date	25 Aug 2009 11:45:10
Technique	Infrared	Spectral Region	IR
Wavenumber (cm ⁻¹)	4000.0000	Wave Number (cm ⁻¹)	400.0000
Points Count	925	Data Spacing	3.821
Y Axis	Absorbance		

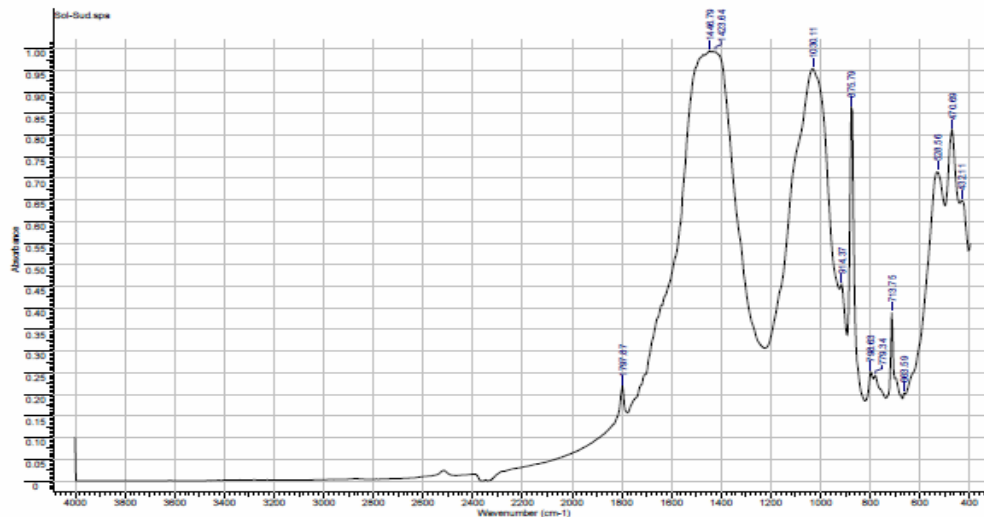


Figure 15: Spectre infrarouge du Sol de la région Sud du site

L'examen des spectres Infra Rouge des échantillons du sol montre la présence :

- Des carbonates (bande à 1430 cm^{-1}) et du quartz (bandes à 800 et 780 cm^{-1}).
- La présence de la kaolinite est justifiée par la bande qui apparaît vers 695 cm^{-1} .
- Les bandes de vibration Al-OH de déformation à 915 cm^{-1} , indiquent que cette argile est dioctaédrique et sont aussi caractéristiques de la smectite dioctaédrique (Xue et al., 2009).
- Les bandes 1020 et 1110 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de valence Si-O du réseau argileux. Les bandes de déformation apparaissent vers 530 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Al, vers 470 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Mg, et vers 428 cm^{-1} pour les vibrations Si-O-Si. (Ruth-Weiner et al., 2003)
- Toutes les bandes de l'argile sont localisées entre 850 cm^{-1} et 950 cm^{-1} .
- Les vibrations entre 1200 et 2000 cm^{-1} concernent les bandes d'élongation et de déformation des liaisons : Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O- Al, Al-OH, Fe-OH dans la couche tétraédrique phyllosilicates. A cette région s'ajoute un épaulement à 1000 cm^{-1} et une bande à 750 cm^{-1} dues à la vibration des liaisons Si-O-Al des Argiles 1:1.

La spectrométrie IR des échantillons du sol montre que les argiles qui constituent ce sol, sont un mélange d'Argile 1:1 et 2:1 interstratifiées irrégulières Kaolinite/Smectite contenant des impuretés (Quartz, Calcite, etc...) et dont la distribution non ordonnée est contrôlée par la proportion des feuillets 1:1 et 2:1 (Xue et al., 2009).

6.2 Evaluation de l'adsorption

6.2.1 Cinétique d'adsorption:

La courbe représentée dans la figure 15, nous montre que le maximum d'adsorption est atteint au bout d'environ 20 mn avec un rendement de 82 % pour le chrome trivalent et 25 % pour le chrome hexavalent. Après ce temps, la quantité retenue reste presque constante, ce qui montre que l'équilibre est atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat, tout en signalant une faible désorption dans les deux courbes après 50 mn de contact. Nous dirons alors que la cinétique d'adsorption du chrome qu'il soit trivalent ou hexavalent sur les échantillons du sol de la région de Ain Oussera est relativement rapide.

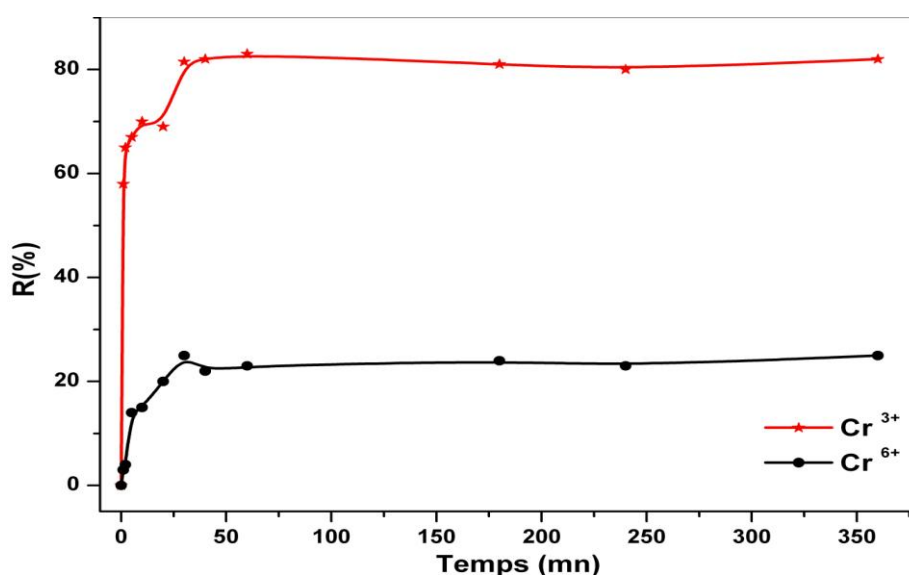


Figure 16: Influence du temps de contact sur l'adsorption du Chrome

6.2.2 Effet du pH :

Afin de bien élucider l'effet du pH sur l'adsorption du chrome, nous avons mené une série d'expériences en utilisant des solutions de Chrome de concentrations identiques (1 ppm) mises en contact avec les échantillons du sol de masse 0,5 g, et pour les pH 2 ; 4 ; 6 ; 8 et 12. Le pH de la suspension est ajusté à la valeur désirée par des solutions de HCl ou NaOH.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 17.

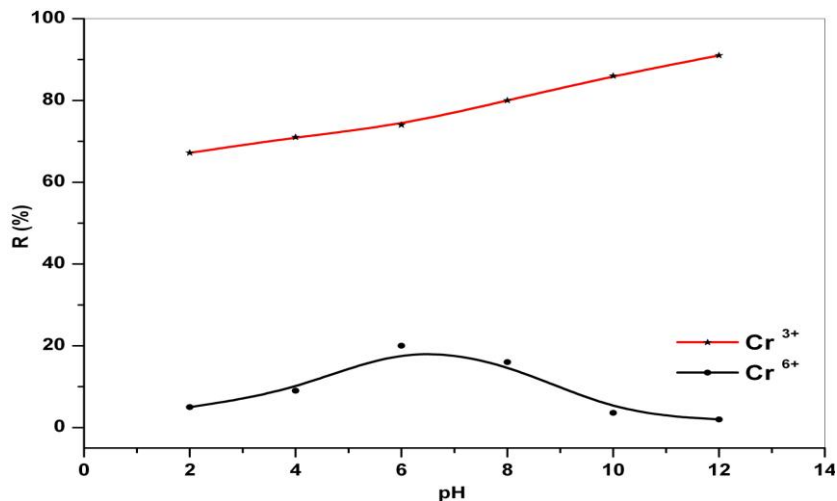


Figure 17: Influence pH sur l'adsorption du Chrome

De ces résultats, on remarque que l'adsorption du Chrome hexavalent est maximum pour les valeurs de pH comprises entre 4,5 et 6,2. Tandis que pour le Chrome trivalent, nous avons remarqué que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH.

Pour les pH très acides (< 2), la rétention du chrome sous ses deux formes est très faible. L'ajout des ions H⁺ pour baisser le pH a entraîné la neutralisation de la charge négative de la fraction minérale du sol, ce qui a conduit à défavoriser l'adsorption du Chrome, et la solubilisation d'une partie de l'adsorbant. Ce même phénomène a été clairement observé par (*Chakir et al., 2001*) dans le cas d'élimination du Cr(III) sur la perlite, et par (*Ramos et al., 1994*) sur le charbon actif.

Pour le pH variant entre 2 et 5, il y a diminution des H⁺, ce qui a favorisé l'adsorption du Cr³⁺ sur la surface de charge négative de la fraction du sol qui existe là sous les formes Cr³⁺, Cr(OH)²⁺, et Cr(OH)₂⁺. Cette adsorption peut être décrite comme étant la somme de deux réactions : l'ionisation des groupements SiOH et AlOH qui existent dans le sol suivi de la complexation des cations Cr³⁺ hydratés.

D'autre part, pour les pH alcalin, selon (*Peng et al., 2009*), la diminution de la rétention du Cr⁶⁺ est probablement due à la compétitivité imposée par la présence assez élevée du cation Na⁺.

6.2.3 Effet de la température :

L'étude de l'effet de température sur le rendement d'adsorption (Figure 18) révèle une diminution du taux d'adsorption (R%) pour les quatre températures choisies en plus de l'ordinaire à savoir 10, 30, 40, et 60 °C. Nous pouvons cependant penser que le changement de température du milieu affecte sensiblement l'efficacité de la rétention du chrome. Ceci est dû essentiellement à des interactions de type

électrostatique de faible énergie entre les cations de la phase liquide et l'argile du sol. L'augmentation de la température provoque une agitation des espèces en interaction, par conséquent, les liaisons de faible énergie cèdent (*Emmanuel T., 2005*).

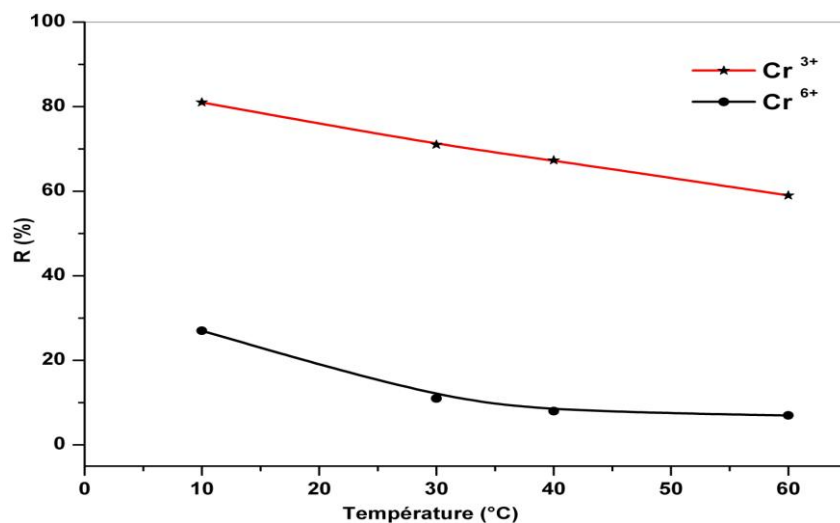


Figure 18 Influence de la température sur l'adsorption du Chrome

Le calcul des paramètres thermodynamiques, nous permet de montrer l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, et de pouvoir comparer les résultats trouvés avec ceux issus de la littérature. Ces résultats sont obtenus à partir de la loi de Van't Hoff (*Shil-chin.T, 2009*) :

$$K_d = \frac{[Cr]_s}{[Cr]_l} \quad (14)$$

$$\Delta H^0 = R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_d(T_2)}{K_d(T_1)} \quad (KJ/mole) \quad (15)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (KJ/mole) \quad (16)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (KJ/mole) \quad (17)$$

Tableau 8: Calcul des paramètres thermodynamiques

Concentration Cr	K _d (L/g) (5°C/60°C)	ΔH(KJ/mole)	ΔG(KJ/mole) (5°C/60°C)	ΔS(KJ/mole K) (5°C/60°C)
1ppm Cr ³⁺	0,194/0,144	-48,254	-3,790/-5,365	-0,187/-0,160
1ppm Cr ⁶⁺	0,011/0,075	-26,728	-10,423/-7,171	-0,0586/-0,0587

L'étude de l'adsorption du chrome sur le sol à différentes températures du milieu réactionnel nous a montré que l'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption était négative, donc c'est ce qui a favorisé l'adsorption spontanée.

6.2.4 Effet de la concentration initiale :

La figure 19 présente l'évolution du rendement d'adsorption $R(\%)$ en fonction de la concentration initiale C_0 (mg/L). L'examen de cette courbe montre que le rendement d'adsorption dépend étroitement de la concentration initiale du chrome porteur. Ainsi, à des concentrations initiales élevées, le taux de rétention du chrome diminue. Les taux d'adsorption les plus élevés correspondent aux concentrations les plus faibles.

L'adsorption maximale pour le chrome trivalent était de 77, 72, 68, 63, 58, et 55 % tandis que celle du chrome hexavalent était de 25, 24, 22, 14, 12, et 4 % correspondants respectivement aux concentrations suivantes : 0,1 ; 0,5 ; 5 ; 20 ; 100 ; et 1000 ppm.

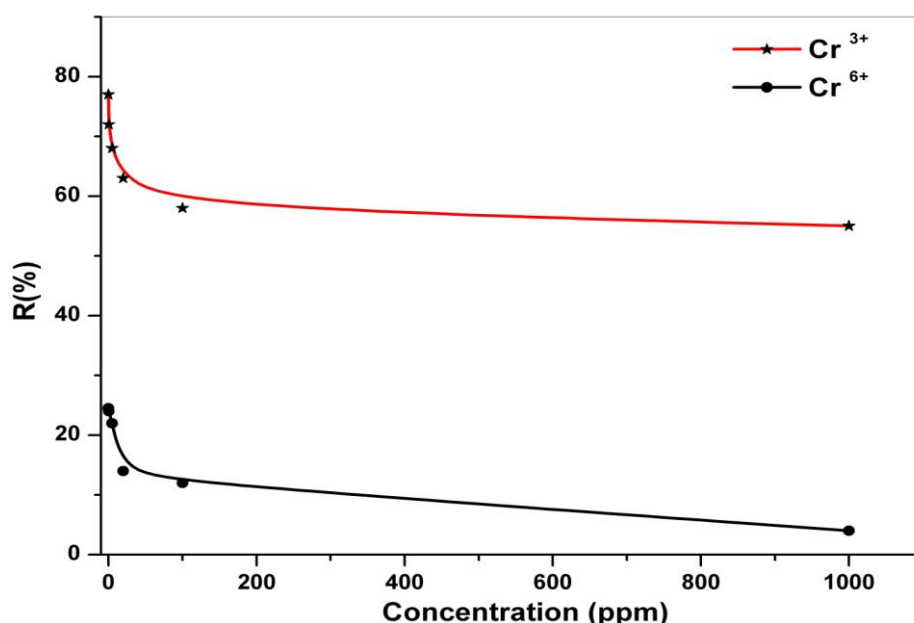


Figure 19: Influence de la concentration du porteur sur l'adsorption du Chrome

6.2.5 Effet de la dose d'adsorbant :

La dose d'adsorbant est le rapport solide/liquide en g/l ou mg/ml. Pour nous le volume est constant et est de 50 ml ; les masses sont 0,005 ; 0,1 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; et 2 g ; ce qui donne comme dose dans la figure 20.

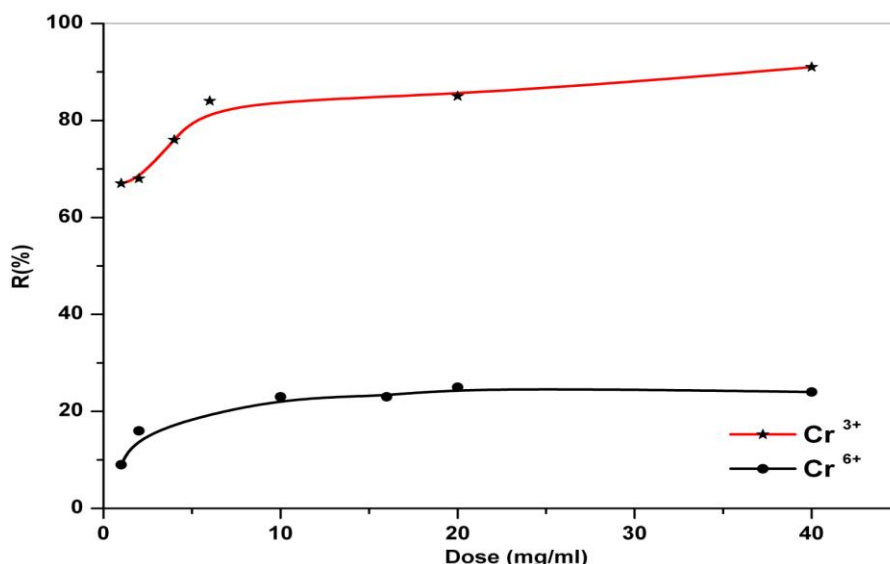


Figure 20: Influence de la dose d'adsorbant sur le taux de rétention du Chrome

Ces résultats montrent que la quantité du chrome (III) adsorbé à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité des adsorbants est élevée

6.2.6 Isothermes d'adsorption

La courbe de l'isotherme présentée dans la figure 20, peut appartenir à la classe (S) de Langmuir selon la classification de Gilles (*Reddy et al. 1997*). Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable, et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif, où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

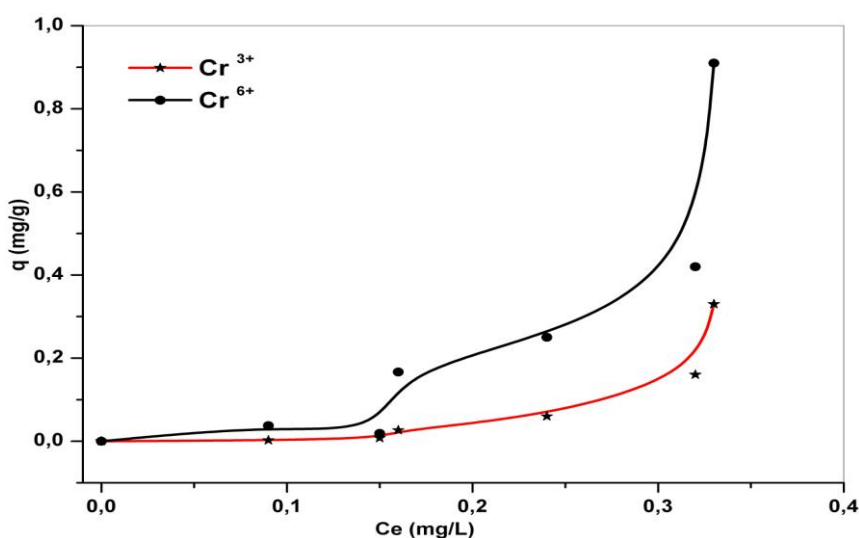


Figure 21: Isotherme d'adsorption du chrome sur le sol

6.2.7 Modèle de Freundlich

Nous avons traité nos résultats expérimentaux à l'aide du modèle de Freundlich dans le but de permettre une meilleure description des résultats obtenus et apporter plus de précision sur le mécanisme d'adsorption, par apport d'une corrélation appropriée des courbes d'équilibre et d'en décrire leur nature. En effet, l'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équation en phase aqueuse (Reddy *et al.* 1997). sa formule empirique est :

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (18)$$

L'usage de la formulation mathématique du modèle nous a permis de montrer que nos résultats expérimentaux s'adaptent parfaitement à ce dernier, et le coefficient de corrélation linéaire ($R^2 = 0.956$) rapporté dans la figure 23.

Pour comparer les valeurs de l'isotherme de l'adsorption, nous devons tout d'abord linéariser l'équation de Freundlich comme suit :

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (19)$$

A partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite de linéarisation, nous pouvons déduire les paramètres du modèle de Freundlich comme suit :

$$\text{Log } q = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e ; \quad (20)$$

Avec

$$1/n = 3,638 ; K_F = 12,884 ; R^2 = 0,956$$

La figure 22 de la page 77 présente la comparaison de l'isotherme obtenue avec celle de Freundlich.

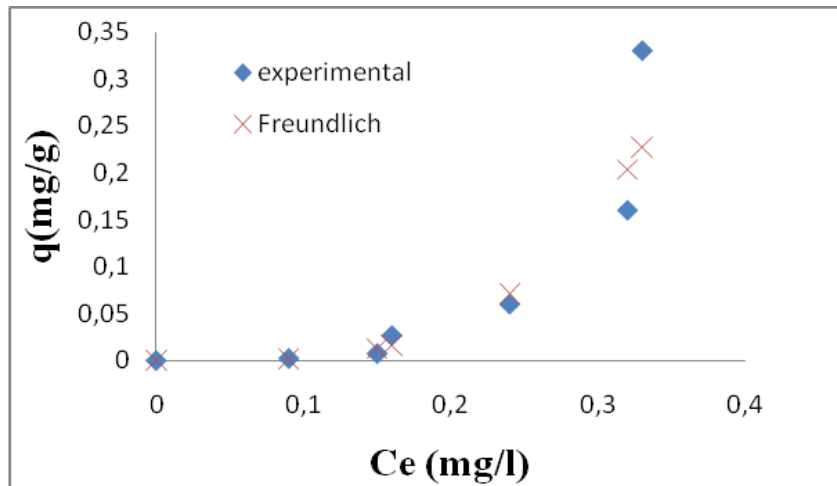


Figure 22: Modèle d'isotherme de Freundlich

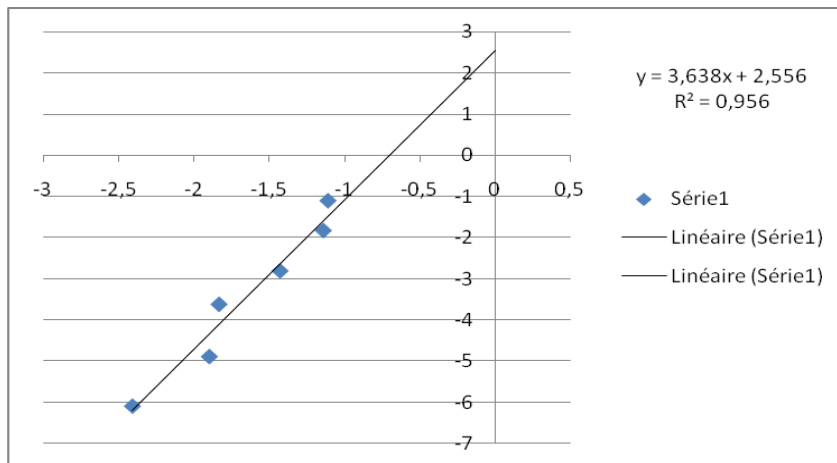


Figure 23: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Le coefficient de corrélation linéaire R^2 est de rang très élevé 0.956 et indique que le modèle de Freundlich permet une bonne description de l'adsorption du chrome sur le sol de la région.

La valeur trouvée du coefficient (n) étant comprise entre 0 et 1 conformément aux indications référencées dans la bibliographie (Reddy K. et al. 1997). Ce qui prouve que l'isotherme est pratiquement linéaire. Il est indiqué aussi que l'efficacité d'un adsorbant est d'autant plus élevée quand l'exposant de Freundlich (1/n) est petit.

Conclusion Générale

La contamination des sols par les polluants métalliques issus de l'activité industrielle constitue un problème environnemental majeur de nos sociétés actuelles soucieuses de la protection et la conservation de l'environnement pour le bien être des populations vivantes et celles des générations à venir.

La présente étude avait pour objectif principal la mesure de la capacité du sol de la région d'Ain Oussera à retenir les polluants métalliques. Pour ce fait, notre choix a été porté sur le Chrome sous ses deux formes les plus rencontrées dans l'environnement, en raison tout d'abord de sa forte toxicité marquée par ses effets nocifs qu'il engendre aux êtres vivants sous sa forme hexavalente, et ensuite pour la rareté des travaux et analyses des métaux lourds effectuées sur les sols de la région.

Cette étude d'évaluation de l'adsorption du chrome hexavalent et trivalent en réacteur discontinu par la technique des radiotraceurs consiste à contaminer les solutions utilisées par du Chrome 51 (radioactif), et suivre les différentes évolutions des réactions d'adsorption, par mesure des activités en amont et en aval de l'opération de rétention par les échantillons des sols. Ceci nous a permis de dégager quelques remarques liés aux comportements des deux formes hexavalente et trivalente du chrome dans le sol.

En effet, le chrome hexavalent s'est avéré beaucoup moins retenu que le chrome Trivalent par les fractions du sol de la région en question. Le maximum d'adsorption atteint pour le chrome (VI) était de 27 %. Alors que le maximum d'adsorption obtenu pour le chrome (III) était de l'ordre de 91 %.

L'étude thermodynamique de l'adsorption du chrome par le sol de la région d'Ain Oussera à différentes températures du milieu réactionnel nous a montré que l'enthalpie libre (ΔG) d'adsorption était négative ; c'est ce qui a favorisé la spontanéité de l'adsorption.

De même, cette étude nous a aussi permis de confirmer ce qui est rapporté dans la bibliographie, que l'adsorption du sol de la région d'Ain Oussera est fortement

influencée par le changement du pH du milieu, alors que le changement de température l'affecte légèrement.

Le modèle de Freundlich a été appliqué dans cette étude, et s'est avéré en accord avec l'isotherme relative au mélange optimal.

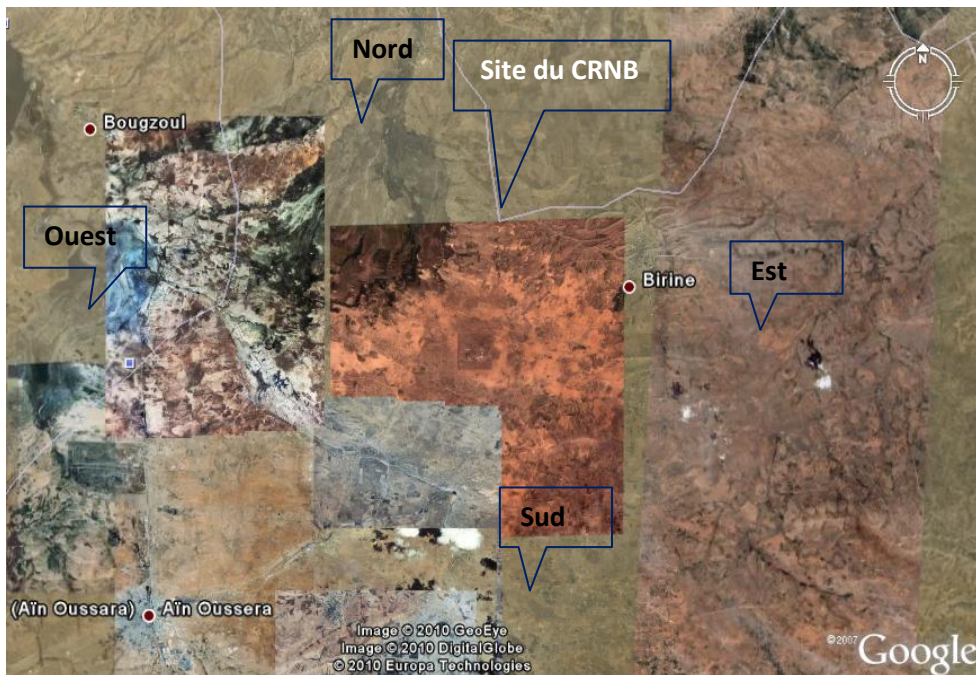
L'ensemble des résultats de caractérisation qu'ils soient par activation neutronique, DRX ou infrarouge utilisés dans cette étude, ont permis d'apporter un plus à la base de données nationale sur la composition physico-chimiques du sol de la région d'Ain Oussera, qui serviront certainement de référence pour d'éventuelles études pédologiques.

Enfin, cette étude concernait essentiellement la rétention des métaux lourds en général à l'échelle de laboratoire, en simulant l'adsorbant sur bain discontinu ou batch, ce qui laisse la voie libre à envisager une poursuite des travaux supplémentaires d'essais d'adsorption continue ou en dynamique sur colonne.

Annexes



Carte géographique du site du CRNB



Identification des points d'échantillonnages autour du site du CRNB

Références bibliographiques

- 1 - Arunima Sharma and Krishna G. Bhattacharyya, (2004), "Adsorption of Chromium (VI) on Azadirachta Indica (Neem) Leaf Powder", Kluwer Academic Publishers. Manufactured in The Netherlands. Adsorption 10: 327–338,
- 2 - Avom J., Ketcha J., Germmain P. (2001) "Adsorption isotherm de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale", African Journal of Science and Technology (AJST, Science and Engineering Series Vol. 2, No. 2, pp. 1-7.
- 3 - Belgin Bayat, (2002), "Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I. The case of nickel (II), copper (II) and zinc (II)", Journal of Hazardous Materials B95 251–273
- 4 - Ben Achiba W., Gabteni N., Abdelbasset L., Gijs L., (2009), "Effects of 5-year application of municipal solid waste compost on the distribution and mobility of heavy metals in a Tunisian calcareous soil", Agriculture, Ecosystems and Environment 130 156–163
- 5 - Benhammou A., Abdelrani Y., Lahbib N., Boumediane T., (2007) "Chromium (VI) adsorption from aqueous solution onto Moroccan Al-pillared and cationic surfactant stevensite" Journal of Hazardous Materials 140, 104–109.
- 6 - Bliefert Perraud, (2001) "Chimie de l'environnement : Air, Eau, Sols, Déchets », éditions De boek Université ISBN 2-7445-0086-0
- 7 - Chakir A., Kacimi S., Bouchikhi B., (2001) "Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto expanded perlite" The I.J of Environmental Studies, 4, 1097-1104.
- 8 - Chris Winder & Neill Stacey, (2004) "Occupational Toxicology", 2nd Edition by ISBN 0-203-99722-0 Master e-book ISBN. International Standard Book Number 0-7484-0918-1
- 9 - Ehmman W. D. and Vance D. E., (1991) "Radiochemistry and nuclear methods of analysis", John Wiley & sons, New York.
- 10 - Emmanuel T., (2005) thèse doctorat « Adsorption du Nickel, Cesium, et des Lanthanides sur une Kaolinite et un Smectite à 100 °C » Université de Toulouse III.
- 11 - Esteban Remon, (2006) « Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution » thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Faculté des sciences et techniques.
- 12 - Fabiana M., Marc A., Maria V., (2009) "Simultaneous removal of chromium and leather dye from simulated tannery effluent by photoelectrochemistry" Journal of Hazardous Materials 166 531–537
- 13 - Gondala M.A., Hussain T., Yamani Z., Baig M., (2009) "On-line monitoring of remediation process of chromium polluted soil using LIBS", Journal of Hazardous Materials 163 1265–1271
- 14 - Griffin R A., Anna K.AU., Frost R.R. (1977) "Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals" J. Environ. Sci. Health, A12(8), 431-449.

15 - Henry D. Foth, Michigan, (1990) "Fundamentals of soil science", State University, Eighth Edition, ISBN 0-471-52279-1.

16 - Jaffrezic H., Decarreau A., Carbonnel P., Deschamps N., (1973) « Analyse par activation neutronique du Vanadium, du Chrome, du Hafnium, du Zirconium, du Thallium, du Rubidium, et du Cesium dans les argiles, les Zircons et les Feldspaths », *Journal of Radioanalytical chemistry*, Vol. 18 (1973) 49 – 53.

17 - Jose R. Peralta-Videa, Martha Laura Lopez, Mahesh Narayan (2009) "The biochemistry of environmental heavy metal uptake by plants: Implications for the food chain" *The international journal of biochemistry & Cell Biology* 41 1665-1677

18 - Kerbachi R., Oucher N., Bitarech A., Berkouki N., Demri B., Boughedaoui M., et Journard K. (2009) « Pollution par les particules fines dans l'agglomération d'Alger », ENP éditions Alger (Algérie).

19 - Leandro Vinícius Alves Gurgel, Júlio César Perin de Melo, Jorge Carvalho de Lena, Laurent Frédéric Gil, (2009) "Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups" *Bioresource Technology* 100 3214–3220

20 - Lei Yao, Zheng-fang Ye, Mei-ping Tong, Peng Lai, Jin-ren Ni, (2009) "Removal of Cr³⁺ from aqueous solution by biosorption with aerobic granules" *Journal of Hazardous Materials* 165 250–255

21 - Liliane Jean, (2007) « Mobilisation du chrome et du nickel à partir de sols contaminés, en présence de complexants : Transfert et accumulation de ces métaux chez *Datura innoxia* », Thèse doctorat Faculté des Sciences et Techniques, Ecole Doctorale Sciences - Technologie – Santé.

22 - Liviana Leita, Alja Margon, Arnold Pastrello (2009) "Soil humic acids may favour the persistence of Hexavalent chromium in soil" *environmental pollution* 157 1862 – 1866.

23 - López-Luna J., González-Chávez M., Esparza-García F., Rodríguez-Vázquez R. (2009) "Toxicity assessment of soil amended with tannery sludge, trivalent chromium and hexavalent chromium, using wheat, oat and sorghum plants" *Journal of Hazardous Materials* 163 829–834

24 - Maria Rosaria Boni, Silvia Scaffoni, (2009) "The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from Contaminated groundwater: Column test" *Journal of Hazardous Materials* 166 1087–1095

25 - Michail I. Gladyshev, Nadezhda N. Sushchik, Olesia V. Anishchenko, (2009) "Benefit-risk ratio of food fish intake as the source of essential fatty acids vs. heavy metals: A case study of Siberian grayling from the Yenisei River, *Food Chemistry* 115 545–550.

26 - Michel-Claude Girard, Christian Walter, (2005) "sols et Environnement", ISBN 2 10 005520.

- 27 - Ming-Ho Yu, (2004) "Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants (second edition)" ISBN 1-56670-670-X (alk. paper)
- 28 - Mohammad Saeid Hosseini, Foroogh Belador (2009) "Cr (III) / Cr(VI) speciation determination of chromium in water samples by luminescence quenching of quercetin" *Journal of Hazardous Materials* 165 1062-1067
- 29 - Peng Y, Mingde F, Dan Y, Hongping He (2009) "montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of Hexavalent chromium from aqueous solutions" *Journal of Hazardous Materials* 166 821-829.
- 30 - Ping Zhuang, Murray B. McBride, Hanping Xia, (2009) "Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China", *science of the total Environment* 407 1551 – 1561.
- 31 - Ramos R.L., Martinez A.J, Guerrero-Coronado R. M. (1994) "Adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on activated carbon", *Water Science and Technology*, 30(9), 191–197.
- 32 - Ranjana D., Talat M., Hasan S.H., (2009) "Biosorption of arsenic from aqueous solution using agricultural residue rice polish", *Journal of Hazardous Materials* 166 1050–1059
- 33 - Reddy K., Parupudi S., Devulapalli, Charlie Y. Xu, (1997) "Effects of soil composition on the removal of chromium by electrokinetics", *Journal of Hazardous Materials* 55 135-158"
- 34 - Renella G., Landi L., Nannipieri P., 2004. « Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil, *Geoderma*" *Environmental Pollution* 122, 311-315.
- 35 - Richard H.Guy "Metals & Skin, Topical Effects and Systemic Absorption", (2003) (centre interuniversitaire de recherche et d'enseignement Archamps-France); Jurij J. Hostynek (University of California, San Francisco); Robert S. Hinz; Cynthia R.Lorence. Marcel Dekker, Inc. 270 Madison, New York.
- 36 - Ringbom A.(1967), « Réactions de formation des complexes : les complexes en chimie analytique » éditions DUNOD, Paris.
- 37 - Romina C. DeLucca, Patricio L. (2009) "Effect of different doses of Hexavalent chromium on mandibular growth and tooth eruption in juvenile wistar rats" *Experimental and toxicologic pathology* 61 347 – 352.
- 38 - Ruth E Weiner and Robin A. Matthews (2003) "Environmental Engineering, Fourth Edition", International Standard Book Number: 0750672943.
- 39 - Sahuquillo A., Rigol A., Rauret G., (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments, *Trends in Analytical Chemistry* 22, 152-159.

- 40 - Selvaraju N., S. Pushpavanam, (2009) "Adsorption characteristics on sand and brick beds", *Chemical Engineering Journal* 147 130–138.
- 41 - Shil-Chin T., Tsing-Hi W., Ming-Shu L., Yuan Y., Shi-Ping T. (2009) "Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions", *Journal of Hazardous Materials* 161 854–861.
- 42 - Singh K.K., S.H. Hasan, M. Talat, V.K. Singh, S.K. Gangwar (2009) "Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran", *Chemical Engineering Journal*, 151 113 – 121.
- 43 - Soo-Jin Park and Yu-Sin Jang (2002) « Pore Structure and Surface Properties of Chemically Modified Activated Carbons for Adsorption Mechanism and Rate of Cr(VI) » *Journal of Colloid and Interface Science* 249, 458–463
- 44 - Stanley E. Manahan (2000) "Environmental Chemistry, seventh edition" *International Standard Book Number: 1-56670-492-8.*
- 45 - Suresh Gupta, B.V. Babu, (2009) "Removal of toxic metal Cr(VI) from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: Equilibrium, kinetics and regeneration studies" *Chemical Engineering Journal* 150 352–365
- 46 - Talidi Abdellah, (2006) « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée. », Thèse de Doctorat, Université Mohamed V – Agdal Faculté des sciences.
- 47 - Valeria Prigione, Mirco Zerlotti, Daniele Refosco, Valeria Tigrini, Antonella Anastasi, (2009) "Chromium removal from a real tanning effluent by autochthonous and allochthonous fungi", *Bioresource Technology* 100 2770–2776.
- 48 - Weidong Z. L. Junteng, Z. Renb, S. Wangb, C. Dub, J. Mab, (2009) "Kinetic study of chromium(VI) facilitated transport through a bulk liquid membrane using tri-n-butyl phosphate as carrier", *Chemical Engineering Journal* 150 83–89.
- 49 - Xue Wen-Bo, Yi Ai-Hua, ZHANG Zeng-Qiang (2009) "A New Competitive Adsorption Isothermal Model of Heavy Metals in Soils", *Pedosphere* 19(2): 251–257, 2009, ISSN 1002-0160/CN 32-1315/P_c, Soil Science Society of China.
- 50 - Yasar A. Aydın, N. D. Aksoy (2009) "Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics", *Chemical Engineering Journal*, 151 188 – 194.
- 51 - Yuea Z., S. E. Bendera, J. Wang, (2009) "Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water", *Journal of Hazardous Materials* 166 74–78.
- 52 - Zayed Adel M. & Norman Terry (2003) "Chromium in the environment: factors affecting biological remediation" *Kluwer Academic Publishers, Plant and Soil* 249: 139–156,.
- 53 - Z. Yuea, S. E. Bendera, J. Wang, J. Economy, (2009) "Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water", *Journal of Hazardous Materials* 166 74–78.