

## **I-1 Introduction**

Parmi les métaux lourds, le cadmium est particulièrement toxique. Il se concentre dans les sols et dans toute la biosphère (Chami et al., 1998). Son accumulation importante dans la chaîne alimentaire pose un problème de santé publique qui a amené les législateurs à réglementer les teneurs maximales en cadmium dans les sols et les eaux.

Les phosphates font partie des anions assimilables par le corps de l'être humain (Rodier, 1996). Quelle que soit leur origine (domestique, industrielle ou agricole), leur présence dans les eaux à forte concentration favorise l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau ainsi que le développement massif d'algues et par là même un déséquilibre de l'écosystème (Kellil et Bensafia, 2003; Cemagref, 2004). Afin d'éviter la pollution des eaux par l'un de ces deux éléments, il existe de nombreuses techniques de dépollution. Elles sont basées sur des phénomènes de précipitation d'échange d'ions et d'adsorption.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les principales caractéristiques physico-chimiques des deux polluants minéraux (cadmium et phosphates), les sources de pollution ainsi que leurs effets sur la santé de l'homme. Nous présenterons quelques données sur le problème de pollution dans les eaux algériennes par ces deux éléments. Nous terminerons par la présentation d'un inventaire des méthodes de séparation du cadmium et des phosphates des solutions aqueuses les plus utilisées, en insistant sur les principales caractéristiques de chaque procédé et leur application pour l'élimination du cadmium ou des phosphates.

## **I-2 Le cadmium**

### **I-2-1 Propriétés générales du cadmium**

Dans la classification périodique des éléments, le cadmium appartient au groupe II.B des métaux, au même titre que le zinc et le mercure. Le cadmium est un métal blanc argenté avec des teintes du bleu lustré, ductible et tréfilable (Nekrassov, 1969). Le tableau 43 résume les principales propriétés de cet élément.

**Tableau 43** : Principales caractéristiques physico-chimiques du cadmium (Nekrassov, 1969)

Symbole	Cd
Masse atomique	112,4
Numéro atomique	48
Configuration	4 d <sup>10</sup> 5 s <sup>2</sup>
Rayon atomique (Å°)	1,41
Rayon ionique Cd <sup>2+</sup> (Å°)	0,97
Densité relative	8,7
Point de fusion (°C)	321
Point d'ébullition (°C)	767
Conductivité électrique (Hg= 1)	13

A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2); toutefois, on observe rarement le cadmium au degré 0, c'est-à-dire à l'état métallique (CNRC, 1979). En solution aqueuse ou dans les cristaux, la forme stable dominante est l'ion Cd<sup>2+</sup> qui possède une forte affinité pour S<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> et de nombreux anions organiques avec lesquels, il donne naissance à des complexes (Mahan, 1977; Juste, 1995).

Le cadmium élémentaire est essentiellement insoluble dans l'eau. Toutefois, plusieurs de ses composés sont facilement solubles, c'est le cas des formes chlorure (CdCl<sub>2</sub>), bromure (CdBr<sub>2</sub>), iodure (CdI<sub>2</sub>), nitrate (Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et sulfate (CdSO<sub>4</sub>). Les composés du cadmium insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>), l'ortho-phosphate de cadmium (Cd<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) et le fluorure de cadmium (CdF<sub>2</sub>), peuvent être solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée. (LCPE, 1994).

Les sels halogénés de cadmium ont un degré de dissociation qui diminue quand on passe dans la suite Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>. Ces sels conduisent peu le courant électrique. Par contre, les nitrates et les sulfates de cadmium sont dissociés d'une façon normale (Nekrassov, 1969).

Le cadmium ne se dégrade pas dans l'environnement, mais sa mobilité, sa biodisponibilité et son temps de séjour dans différents milieux peuvent subir l'influence de processus physiques et chimiques. Dans l'atmosphère, les composés du cadmium, telle que l'oxyde de cadmium, sont surtout présents sous forme particulaire, ils ont un temps de séjour relativement bref dans la troposphère (de 1 à 4 semaines) et ils sont extraits de l'air sous forme de dépôts humides et secs. Dans les milieux aquatiques, la mobilité et la biodisponibilité du cadmium s'accroissent lorsque le pH, la dureté, la concentration de matières en suspension et la salinité sont faibles et lorsque le potentiel d'oxydation du cation est élevé. Dans les sols, le déplacement du cadmium et son accumulation potentielle par les organismes vivants augmentent lorsque le

pH et la teneur en matières organiques sont faibles et lorsque la taille des particules et la teneur en humidité sont élevées (LCPE, 1994).

### **I-2-2 Présence du cadmium dans l'environnement**

Le cadmium existe naturellement dans la croûte terrestre mais en faible quantité (Nekrassov, 1969). Elle renferme de 0,1 à 0,2 mg de Cd / Kg, les roches sédimentaires contiennent plus de Cd que les roches éruptives ou métamorphiques (Juste, 1995). Les volcans contribuent dans la croissance des niveaux des teneurs du cadmium car ils libèrent en moyenne annuelle dans le monde de 800 à 1400 tonnes de cadmium (Miquel, 2001). Cependant, les roches ou minerais phosphatés sont considérés comme la source principale du cadmium dans l'environnement (Robert, 1996). A titre d'exemple, les minerais phosphatés du Nord-Ouest des USA peuvent contenir jusqu'à 300 mg de Cd / Kg, alors que ceux de l'Afrique de l'Ouest de 45 à 90 mg/Kg, ceux du Maghreb et du Proche-Orient de 10 à 70 mg/ Kg (Juste, 1995).

En dehors de cette origine géochimique, le cadmium peut être présent dans l'environnement par le biais de plusieurs sources de pollution d'origine agricole, industrielle ou dans les stations d'épuration et dans les déchets ménagers (Robert, 1996).

#### **I-2-2-1 Sources de pollution**

##### **a) Les apports d'origine agricole**

L'utilisation d'engrais phosphatés en agriculture et celle des eaux usées industrielles et urbaines en irrigation est un risque important de pollution des sols et des eaux naturelles (Mazlani et al., 1994).

Les boues des stations d'épuration, utilisées comme amendements agricoles, peuvent aussi contenir des concentrations élevées en différents métaux lourds (Benmoussa et al., 1994).

Ces micro-polluants, une fois incorporés dans les sols, peuvent alors être absorbés par les plantes et se trouver dans la chaîne alimentaire ou alors migrer vers les eaux souterraines (Duchaufour, 1995).

##### **b) La source industrielle**

A l'échelle mondiale, il y'a cinq grands domaines d'utilisation du cadmium : les piles Ni-Cd (qui représentent près de 50 % de la consommation mondiale de cadmium), les enduits

(20 %), les pigments (18 %), les stabilisants dans les plastiques et les produits synthétiques (6 %) et les alliages (6 %) (Hoskin, 1991). On retrouve également de petites quantités de cadmium dans les tubes-images de téléviseurs, les fils de téléphone et de trolley, les radiateurs d'automobile, les barres de commande et les blindages de réacteurs nucléaires, les huiles moteur et les agents de vulcanisation du caoutchouc (LCPE, 1994). Le mode de pollution passe donc par les effluents liquides mais aussi par la voie atmosphérique sous forme d'aérosols et de fumées (Robert, 1996).

### **c) Le milieu urbain et routier**

Ce sont essentiellement des apports atmosphériques polluants qui proviennent de fumées industrielles, de combustion du charbon mais aussi d'usure de pneumatiques. Les mesures effectuées en zone urbaine indiquent généralement des teneurs en cadmium dans les sols et l'air, plus importantes qu'en zone rurale (Duchaufour, 1995)

### **I-2-2-2 Exemples de teneurs en cadmium dans l'environnement**

La pollution par le cadmium a manifesté une progression spectaculaire dans les cinquante dernières années. Elles a été multipliée par le coefficient 10 (Duchaufour, 1995).

#### **a) Teneurs de cadmium dans les sols**

La contamination des sols a surtout affecté le Japon et Taiwan où le cadmium provient de décharges de mines et d'industries de fonderies (quantité supérieure à 2 mg Cd/Kg). En grande Bretagne, les sols du village Shipan révèlent des teneurs de 20 à 200 p.p.m et des concentrations supérieures à 1 p.p.m dans les légumes (Robert, 1996).

Aux Etats-Unis, une étude sur plusieurs sols montrent des teneurs en cadmium total de 22 à 34 mg/Kg (Ahnston et Parker, 2001).

En Algérie, Chami et al. (1998) confirment que les sols cultivés enrichis par les engrais phosphatés peuvent contenir des quantités non négligeables en cadmium (35 p.p.m en Cd dans les couches superficielles du sol).

En milieu acide, la mobilité des métaux et le danger d'adsorption par les plantes augmentent. Le pH seuil du cadmium est égal à 6 (Duchaufour, 1995).

### **b) Présence du cadmium dans les plantes et les aliments**

Les cultures maraîchères peuvent absorber jusqu'à 50 g/ha/an dans les sols acides (Robert, 1996). Cependant, l'absorption du cadmium par les plantes varie en fonction du temps et du type de plante.

Chami et al. (1998) montrent que les teneurs en Cd, croissantes avec le temps atteignent des valeurs de 0,7 p.p.m pour la betterave et le maïs, et 0,35 p.p.m pour la pomme de terre.

Toutefois, il existe des plantes hyper accumulatrices qui concentrent le cadmium d'un facteur 100 ou 1000. Ce type de végétaux est parfois utilisé pour réhabiliter les sols pollués (Duchaufour, 1995).

### **c) Présence du cadmium dans l'air**

L'atmosphère est souvent polluée au centre des villes et en bordure de routes et autoroutes. Les mesures effectuées à Tokyo et Hambourg indiquent des teneurs dix fois plus élevée aux centres des villes que dans les zones périphériques (Duchaufour, 1995).

Dans la région parisienne, en France, le trafic automobile est la principale source de pollution atmosphérique en cadmium. Mais les teneurs relevées restent inférieures à 5 ng/m<sup>3</sup>, valeur de référence européenne concernant le Cd (OIE, 2000)

### **d) Présence du cadmium dans les eaux**

Provenant de pollutions diverses, le cadmium se trouve de plus en plus dans les eaux destinées à l'alimentation. Le cadmium parvient dans les eaux avant tout par dépôt à partir de l'air mais aussi par les eaux de précipitation véhiculées dans les chéneaux et par l'eau de ruissellement des décharges d'ordures et des eaux de rejets industriels. Mais la grande partie de cadmium qui se trouve dans l'eau provient des industries situées à proximité des cours d'eau où elles rejettent leurs effluents (Rodier, 1996; Bliefert et Perrand, 2001; Miquel, 2001). Les émissions mondiales sont d'environ 8000 t/an, dont seulement 5 à 10 % viennent de sources naturelles (Bliefert et Perrand, 2001).

Dans les eaux naturelles, l'ion cadmium hydraté prédomine. Les ions chlorures peuvent complexer fortement le cadmium. La teneur en métal libre est très faible (OIE, 2000).

Dans les eaux de surface, les concentrations en cadmium ne dépassent que quelques µg/l en raison de la faible solubilité du carbonate et de l'hydroxyde où le pH est de 8 à 9. Mais la solubilité du cadmium augmente quand le pH diminue (Rodier, 1996). Les eaux souterraines et en particulier les nappes phréatiques peuvent aussi être contaminées malgré le rôle

épurateur de certains sols. Ainsi, une étude sur plusieurs eaux souterraines près du Lac nasser, en Egypte a mis en évidence des teneurs importantes en cadmium (0,09 à 0,17 mg/l) (Soltan et Rashed, 2002).

L'utilisation de bioindicateurs pour la mise en évidence d'une pollution des eaux s'est avérée complémentaire aux analyses chimiques. Au Maroc, Mazlani et al. (1994) ont étudié la bio-concentration du cadmium et du zinc chez un genre particulier de gastéropode provenant d'un site d'épandage d'eaux usées de la ville de Marrakech. Ce gastéropode peuple aussi bien les eaux superficielles que les eaux souterraines. Les eaux utilisées pour l'irrigation contenaient jusqu'à 24 µg/l de cadmium. Le degré de contamination de ce gastéropode s'est avéré très élevé et les teneurs métalliques augmentent de l'hiver à l'été. Les causes de cette variabilité peuvent être attribuées à l'âge et la taille de l'espèce ainsi qu'à la température et l'éclairage du milieu

En Algérie, les eaux résiduaires de certaines industries contiennent le cadmium à des teneurs largement supérieures aux normes de rejets, de tels rejets peuvent causer des effets indésirables aussi bien vis-à-vis de la faune aquatique que de la flore. Quelques études ont donné une idée sur ce danger de pollution.

- Les eaux résiduaires industrielles de surface, comme par exemple celles des décaperies et des ateliers de galvanoplastie contiennent souvent des ions métalliques, notamment  $Cd^{2+}$  en quantités importantes. C'est le cas de l'industrie d'électrolyse de Zinc de Ghazaouat ou de laverie de la mine de Pb – Zn de Kharzet Youcef (Setif), dont la concentration en ions métalliques des eaux résiduaires est largement supérieure aux normes de rejet (Abdelouahab et al, 1987). D'après Zaourar et al. (1998), les conditions de stockage des résidus de lixiviation de l'usine d'électrolyse de Ghazaouat et des eaux résiduaires issues de la même unité, renferment des quantités importantes d'ions notamment  $Cd^{2+}$  dont la concentration est souvent supérieure aux normes de rejets. Les résidus obtenus au niveau de l'atelier de lixiviation, constituent actuellement plus de 200000 T. La quantité annuelle de ces déchets est estimée à 15000 T de boues à 40 % d'humidité. Le dosage d'un gramme de ces boues par spectrométrie atomique indique qu'il contient 0,28 % de  $Cd^{2+}$  soit 2,8 mg/g.

- L'étude spatio-temporelle de l'évolution de la pollution par les métaux lourds (Pb, Cd et Hg) dans les eaux de la baie de Skikda, indique que la concentration de ces métaux varie de 4 µg/l à 55 µg/l pour le Pb, 1 µg/l à 17 µg/l pour le cadmium et de 0,1 à 1,1 µg/l pour le mercure. Ces concentrations indiquent un début de pollution du site (Kehal et al., 2004).

- Dans le cadre de la réhabilitation de la décharge publique d'El- Kerma de la ville d'Oran, Bennama et al. (2004) ont entrepris un programme de recherche sur la caractérisation physico

chimique et bactériologique des lixiviats bruts en analysant cinq échantillons différents prélevés à partir de cinq zones des lixiviats existantes dans toute la décharge (Tableau 44).

**Tableau 44** : Résultats des analyses physico-chimiques des lixiviats de la décharge publique d'El-Kerma (Bennama et al, 2004)

Paramètre	Lixiviat 1	Lixiviat 2	Lixiviat 3	Lixiviat 4	Lixiviat 5
Température (°C)	23,3	12,4	24,2	23,1	23,2
pH	6,27	6,8	7,39	7,02	6,82
Conductivité (μS/cm)	90900	1154000	96700	108800	92500
Cadmium (mg/l)	0,5	0,2	0,07	0,6	0,3

Les résultats indiquent des teneurs dépassant les normes de rejets (0,2 mg/l). Il est indispensable de traiter ce jus de décharge pour éviter tout risque de contamination du milieu.

- Ali-Mokhnache et Messadi (1992) ont pu doser le cadmium dans quelques échantillons d'eau (résiduaires, potables ou naturelles). Les résultats présentés sur le tableau 45 montrent que certaines eaux résiduaires telles que celle de la Sonacom (Sidi Bel Abbès) risque de produire une pollution dans le milieu récepteur. Certaines eaux potables (Université de Annaba) et eaux naturelles (source naturelle de Boumerdes) révèlent des teneurs en cadmium dépassant la norme de potabilité exigée par l'OMS (3 μg/l).

**Tableau 45** : Teneurs en cadmium dans différents échantillons d'eau en Algérie (Ali-Mokhnache et Messadi, 1992).

Type d'eau	Cd <sup>2+</sup> (mg/l)
<b>Résiduaire</b>	
SNS (Annaba)	0,0016
Sonatrach (Annaba)	0,0016
Sonelec (Après traitement) (Setif)	0,16
Sonacom (Sidi Bel Abbès)	0,9
<b>Potable</b>	
Université de Annaba	0,016
Ville Boumerdes	< 0,016
Ville Sidi Bel Abbès	0,0016
<b>Naturelle</b>	
Source naturelle (Boumerdes)	0,016
Eau de mer (20 Km de Boumerdes)	0,0016

### I-2-3 Effets physiologiques du cadmium et de ses composés

Le cadmium n'est pas un élément essentiel pour le corps de l'être humain. A travers la chaîne alimentaire, il s'accumule dans les plantes et les animaux ainsi que dans le corps humain dont il ne peut être que partiellement désorbé (Bliefert et Perrand, 2001). On estime que les composés du cadmium sont plus facilement absorbés par inhalation (jusqu'à 50 %) que par ingestion (environ 5 %) (LCPE, 1994). En outre, le tabagisme contribue grandement à l'exposition totale au cadmium chez les fumeurs (Rodier, 1996; LCPE, 1994). On estime que les personnes qui fument 20 cigarettes par jour absorbent ainsi des doses de cadmium de 0,053 à 0,06  $\mu\text{g}/\text{Kg}$  de la masse corporelle par jour (LCPE, 1994).

Ingéré ou inhalé, le cadmium passe dans le sang puis dans le foie, où il se fixe sélectivement sur une protéine chargée de la détoxification (métallothionéine). Parvenus dans le rein, le cadmium et la métallothionéine se dissocient. Le rein élimine la protéine et concentre le cadmium qui s'accumule tout au long de la vie (Raphaeïl, 2001). Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme (LCPE, 1994).

- L'intoxication aiguë par voie orale peut intervenir dès l'absorption d'une dose de 10 mg de métal en une seule fois (Juste, 1995). Elle se traduit par des troubles intestinaux (vomissements, diarrhées, crampes,...), une insuffisance rénale. La mort peut survenir dans les 24 heures si la quantité ingérée est plus élevée (Juste, 1995). L'organisation mondiale de la santé a recommandé que l'apport de cadmium admissible ne doit pas excéder 0,4 à 0,5 mg par semaine ou 0,057 à 0,071 mg/jour (OMS, 1972).
- Sa toxicité chronique se traduit par des troubles rénaux, des altérations osseuses (Juste, 1995; Rodier, 1996) et l'hypertension artérielle (Rodier, 1996). Les enquêtes épidémiologiques ont paru associer le cadmium à un syndrome toxique dénommé au Japon " Itai Itai ", apparu dans les années 1940 chez les paysans travaillant dans les rizières et les pêcheurs à proximité d'une mine qui déversait ses eaux usées polluées par le cadmium dans un fleuve servant à l'irrigation des rizières (Bliefert et Perrand, 2001). Cette maladie est caractérisée par une déficience immunitaire, des atteintes rénales et une décalcification osseuse (Rodier, 1996; Bliefert et Perrand, 2001; Raphaeïl, 2001). Le cadmium est de plus un élément mutagène qui peut altérer la structure de l'ADN (Robert, 1996). Des composés du cadmium (chlorure, oxyde, sulfate, chromate) sont cancérigènes de catégorie 2, le sulfure de cadmium est classé cancérigène de catégorie 3 (LCPE, 1994). En milieu professionnel, outre le rein, le cadmium peut engendrer des cancers du poumon. Le

cadmium est aussi suspecté de provoquer des cancers prostatiques ainsi que des retards dans le développement (Raphaël, 2001).

#### I-2-4 Normes de teneurs limites en cadmium dans les sols et les eaux

En raison de sa toxicité bien reconnue vis-à-vis des processus biologiques et de sa relative facilité de dissémination dans les différents compartiments de l'environnement, le cadmium a fait l'objet d'un encadrement réglementaire assez complet. Les apports de déchets urbains agricoles et industriels sur les sols et les cours d'eau devront être particulièrement surveillés et réglementés car ils constituent une source importante de pollution (Robert, 1996). Ainsi, à titre d'exemple, en France les boues de stations d'épuration d'eaux résiduaires urbaines doivent contenir moins de 20 mg de cadmium par Kg de matière sèche de boues si l'on veut les utiliser en agriculture (Degrémont, 1989). Par ailleurs, les teneurs limites en cadmium dans les effluents industriels sont limitées pour différents pays comme le montre le tableau 46 qui présente des exemples de ces normes.

**Tableau 46 :** Conditions de rejet d'effluents industriels (OIE, 2000)

<b>Pays</b>	<b>Teneur limite (mg Cd/l)</b>
France	0,2
Allemagne	0,5
Pays-Bas	0,05
Suisse	0,1
U.S.A	0,3

D'autre part, afin de réduire la contamination des sols par le cadmium différents pays ont établi des normes vis-à-vis cet élément (Tableau 47).

**Tableau 47 :** Normes acceptables pour les teneurs en cadmium dans les sols (Robert, 1996)

<b>Pays</b>	<b>Cadmium (mg/Kg de sol)</b>
Pays-Bas	20
Allemagne	10
Grande Bretagne	3
Québec	20
Australie	20

Concernant les eaux destinées à la consommation humaine, la directive des communautés européennes fixe une valeur limite de 5 µg/l en cadmium (Rodier, 1996). L'OMS indique actuellement une norme plus sévère de 3 µg/l (OMS, 2004).

Il est indispensable de remarquer les variations qui peuvent exister d'un référentiel à l'autre et la difficulté d'établir une norme cohérente et valable pour tous les pays.

## **I-2-5 Méthodes de séparation du cadmium**

### **I-2-5-1 Echange d'ions et procédés membranaires**

La clinoptilolite est le minéral le plus connu parmi les zéolites. Cette dernière a été testée pour l'élimination de quelques métaux lourds (Renaud et al., 1980 ; Zamzow et al., 1990). Selon Zamzow et al. (1990) l'ordre d'affinité de la clinoptilolite pour les métaux est : Pb > Cd > Cs > Cu(II) > Co (III) > Cr (III) > Zn > Ni(II) > Hg (III). Les ions calcium en solution peuvent entrer en compétition avec les métaux, sauf le Pb.

Les résines échangeuses d'ions, de type sodium ou hydrogène, peuvent être utilisées pour l'élimination du cadmium (OIE, 2000). Les réactions d'échange d'ions se font en milieu acide, pH égal 2 à 3, en utilisant l'acide sulfurique. Lorsque la résine est épuisée ou saturée, sa capacité d'échange est alors nulle. La régénération des résines saturées en cadmium pose un problème car les ions Cd se retrouvent de nouveau avec des effluents à traiter.

L'hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  possède une structure hexagonale et contient des sites permettant des réactions d'échange de cation ou d'anion. Les apatites naturels permettent d'aboutir à un bon rendement d'élimination de cadmium, l'ajout de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à la boue inhibe l'adsorption de cet élément (Meehan et al., 1995). Middelburg et Comans (1991) affirment que l'adsorption du cadmium suit les isothermes de Langmuir. Pour des concentrations initiales de cadmium dépassant 500 µg/l, le mécanisme prédominant serait la co-précipitation et non l'adsorption. Par contre XU et al. (1994) ont constaté que, lors de l'élimination du cadmium par l'hydroxyapatite, deux mécanismes prédominent, la complexation de surface et la co-précipitation. La teneur initiale de cadmium testée lors de cette étude variait entre 0 et 2,5 mmol/l.

L'ultrafiltration peut être appliquée à l'élimination du cadmium, mais elle doit être précédée par la complexation du cation métallique par un polymère hydrosoluble tel que l'alginate de sodium (Benbrahim et al., 1998). Les expériences de rétention de quelques cations métalliques ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) ont conduit à des taux de rejet de l'ordre de 100 %. Il s'est avéré également que l'augmentation de la concentration initiale du cation se

traduisait par une baisse sensible de l'efficacité du traitement. Vers les bas pH, inférieurs à 3, le taux de rejet est voisin de zéro. A l'inverse, lorsque le pH est plus élevé la formation de complexe prédomine et le rendement d'élimination des métaux tend vers 100 %. L'extension des résultats obtenus au traitement de dépollution des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec les autres cations présents (Ennassef et al., 1989; Benbrahim et al., 1998).

Les formes solubles du cadmium peuvent être éliminées par osmose inverse en utilisant des membranes semi-perméables. Toutefois, ces installations coûtent très cher et nécessitent une maintenance rigoureuse. Ce type de membranes peut être très sensible à la qualité chimique de l'eau; ce qui impose un prétraitement pour éliminer les matières en suspension, la dureté de l'eau et ajuster le pH et la température du milieu (U.S.D.I , 2001).

### **I-2-5-2 Biosorption**

Diverses études ont montré qu'une variété de matériaux d'origine biologique naturelle (Benguella et Benaïssa, 2000; 2002) ou de microorganismes (Benaïssa et Elouchdi, 2002) avait l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations métalliques comme le cadmium.

L'élimination du cadmium, en solutions synthétiques, a été étudiée sur une boue activée d'une station d'épuration des eaux urbaines de Maghnia se trouvant dans la région de Tlemcen (Algérie) (Benaïssa et Elouchdi, 2002). Les résultats d'essais montrent que certains paramètres étudiés (concentration initiale en cadmium, masse de boue utilisée, le pH initial de la solution) influent fortement sur la quantité de cadmium fixé à l'équilibre. D'autres paramètres (granulométrie, vitesse d'agitation et la température) n'ont qu'une faible influence.

Benguella et Benaïssa (2000; 2002) se sont intéressés à l'élimination des ions en solutions synthétiques de cadmium, cuivre et zinc, pris séparément, en utilisant un matériau biosorbant, la chitine à l'état brut. Celle-ci, de formule brute ( $C_8H_{13}NO_5$ ), est obtenue à partir des carapaces broyées de crabes. L'adsorption des métaux par la chitine, à l'équilibre, a lieu dans l'ordre d'affinité suivant :  $Cu > Cd > Zn$ . Ceci est confirmé par les valeurs correspondantes de  $q_m$  de Langmuir  $29,04 > 16,18 > 5,79$  mg/g. La récupération des ions métalliques lourds en solution par la chitine demeure toujours un phénomène complexe. La performance d'adsorption de la chitine est fortement liée au pH, la teneur initiale en ion cadmium, la masse et la dimension des particules de la chitine (Benguella et Benaïssa, 2002).

Les mousses aquatiques constituent un indicateur très performant pour évaluer la contamination des écosystèmes par les métaux lourds (Claveri , 1995 ; Gagnon et al., 1999).

Une étude de l'accumulation et de l'élimination du cadmium a été réalisée sur deux mousses aquatiques indigènes du Québec, *Fontinalis dalecarlica* et *platyhypnidium riparioides* (Gagnon et al., 1999). Les expositions du Cd étaient de 0 à 10 µg/l. Les résultats ont montré qu'il se produit une diminution de l'accumulation totale de Cd dans les mousses lorsque la dureté de l'eau passe de très douce à dure. Cette accumulation est influencée également par la concentration initiale de Cd dans l'eau, le temps d'exposition, l'espèce de mousses utilisée et /ou les interactions de ces variables.

Pour nettoyer les eaux et les terres contaminées par les métaux lourds, on entreprend actuellement la phytoremédiation qui consiste à recultiver des plantes à fibres ayant des capacités importantes d'accumulation des métaux lourds et une augmentation considérable de biomasse. Parmi les plantes recultivées, on distingue le saule qui peut réduire de 20 % les quantités de cadmium disponible, le chanvre, le lin, le gazon (Kozlowski et al., 2000).

### **I-2-5-3 Procédés d'adsorption**

#### **a) Adsorption sur charbon actif**

L'adsorption sur charbon actif donne des résultats sensiblement différents selon le type de charbon utilisé. D'après Corapcioglu et Haung (1987), au moment de l'introduction du charbon actif dans l'eau il développe une charge à sa surface et acquiert les propriétés d'un amphotère. Ce phénomène est attribué à différentes fonctions de surface comme les groupements phénoliques et carboxyles.

Des résultats peu satisfaisants sont obtenus par addition de charbon actif en poudre au moment de la floculation. Par contre, la filtration sur charbon actif en grains (GAC) permet d'atteindre 95 % d'élimination de cadmium (Montiel, 1974).

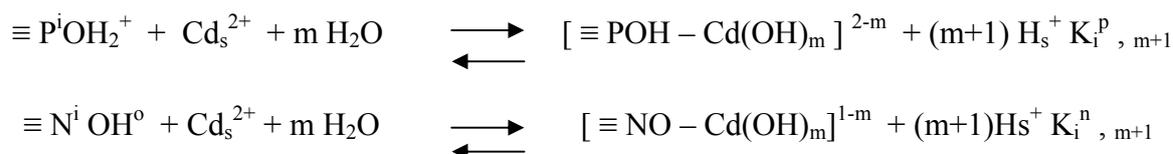
Le charbon actif en grain Darco 12-20 mesh (surface spécifique 590 m<sup>2</sup>/g) s'est montré efficace pour l'élimination du cadmium des solutions aqueuses. L'adsorption dans ces systèmes est fortement dépendante du pH et du rapport molaire cadmium / charbon actif. Le traitement d'une solution de 10<sup>-4</sup> molaire de cadmium par 6,7 g/l de charbon actif en grains permet d'atteindre un rendement d'élimination de cadmium allant de 64 % à 68 % pour des pH compris entre 7,42 et 7,59 et peut atteindre 100 % aux alentours du pH de précipitation du cadmium sous forme de Cd(OH)<sub>2</sub> (Gabaldon et al., 1996).

D'après Tilaki et Ali (2003), le GAC n'est généralement pas un adsorbant efficace pour le cadmium à faible concentration (inférieure à 5 mg/l). Par contre, l'utilisation d'un biofilm lié à la surface du GAC permet une diminution significative de la teneur initiale du Cd<sup>2+</sup> en solution.

Selon l'U.S.D.I (2001), l'efficacité du charbon actif en grain lors de son utilisation comme lit filtrant dépend, du type du contaminant, de sa concentration et du type du charbon actif à utiliser. Le risque de développement de bactéries à sa surface nécessite une vitesse de filtration de l'eau adéquate et un contrôle régulier et prudent de la pression de lavage et de filtration. A cela s'ajoute le coût excessif du traitement.

Reed et al.(1993) ont réalisé des essais d'adsorption sur solutions synthétiques de cadmium en utilisant deux types de charbon actif en poudre (PAC), le Darco HDB (surface spécifique 600- 650 m<sup>2</sup> /g) et le Nuchar SN (surface spécifique 1400 à 1800 m<sup>2</sup>/g). Les résultats obtenus ont montré que quelque soit le type du charbon actif en poudre (PAC), les rendements d'élimination du cadmium augmentent avec l'augmentation de la masse du charbon actif et avec le pH pour chaque masse.

Deux types de sites peuvent être présents à la surface du charbon actif en poudre, des sites de charges positives et d'autres de charges négatives. Les réactions de complexation du cadmium à la surface du charbon actif en poudre peuvent être écrites comme suit (Reed et Matsumoto, 1991):



Où:

- m : 0, 1, 2 ou 3
- S : nombre de sites.
- P : site positif.
- N : site négatif.

Le rendement d'élimination du cadmium sur charbon actif en poudre peut atteindre 100 % aux alentours du pH 10 (Reed et al., 1993). Il est apparent que ce résultat n'est pas obtenu par adsorption seule, la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde peut contribuer. Pour vérifier cette hypothèse, le traitement d'une solution de cadmium (5 mg/l), sans rajout de charbon actif, a été effectué en faisant varier le pH. Il est apparu que la précipitation du cadmium commence à partir du pH 9,2.

D'après cette même étude, le phénomène de complexation diminue avec l'augmentation du rapport cadmium / charbon actif vue la diminution des sites d'adsorption du charbon actif.

## b) Adsorption sur les argiles

Selon Ichcho et al.(2002), les schistes bitumineux marocains de Tamahdit (Maroc) sont des roches feuilletées contenant 268,7 g d'argile / Kg et capables d'éliminer totalement le cadmium en solution si elles sont activées à haute température (950 °C). On obtient un rendement de 99,6 % dans le cas du traitement de 50 mg/l de  $Cd^{2+}$  par 2,4 g/l de ce matériau adsorbant

Bolton et Evans (1996) ont examiné la capacité de rétention de Cd par certains sols de propriétés diverses de l'Ontario (Canada). Ces sols contiennent entre 33 et 708 g d'argile / Kg. Des expériences d'adsorption en discontinu ont été menées à pH non corrigé du sol ainsi que dans un écart de valeurs de pH corrigés (4,4 à 6,9) par adjonction d'acides ou de bases. Pour tous les sols testés, l'adsorption du Cd augmentait avec le pH et avec la concentration de Cd en solution. La modélisation de la complexation de surface montre que les substances humiques sont les principales surfaces d'adsorption aux valeurs de pH égales ou supérieures à environ 3,5, tandis que les oxydes de Fer hydratés (OFH) ne jouent un rôle important dans la complexation qu'aux valeurs de pH dépassant 7 (Figure 32).

**Figure 32 :** Evolution de l'adsorption du cadmium en fonction du pH par utilisation du modèle de complexation de surface (Bolton et Evans ,1996)

Srivastava et al. (2004) ont testé l'élimination du cadmium par la kaolinite dans une solution synthétique d'eau distillée contenant 0,01 M  $NaNO_3$  et une concentration initiale en Cd de 133,33  $\mu M$ . Le pH a été varié de 3,5 à 10. Les résultats ont montré que le rendement d'élimination du cadmium par la kaolinite augmente avec l'augmentation du pH et diminue avec l'augmentation de la force ionique. Les phénomènes de rétention du cadmium sur la kaolinite seraient :

- L'attraction électrostatique entre les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et les sites de la kaolinite chargées négativement à faible pH. Ce phénomène participe à l'élimination de 50 % du cadmium initialement présent à pH 7,5.
- Au-delà du pH 7,5, la réaction de surface avec les groupements hydroxyles,  $\text{AlOH}$  et plus spécialement avec  $\text{SiOH}$ , devient prédominante.

Ulmanu et al.(2003) ont testé plusieurs adsorbants (Charbon actif, kaolin, diatomite, bentonite) pour l'élimination du  $\text{Cd}^{2+}$  et du  $\text{Cu}^{2+}$ . Les concentrations initiales de ces métaux ont été variées de 65 à 200 mg/l. Le pH des solutions synthétiques d'eau distillée a été maintenu à 6 afin d'éviter la précipitation des hydroxydes. Après 3 heures de contact avec 2 g/l de chaque adsorbant, les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination par les matériaux adsorbants testés diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale de l'élément. Les meilleurs résultats sont obtenus pour la bentonite vue les faibles teneurs résiduelles obtenues pour les deux éléments séparément. La capacité ultime de Langmuir ( $q_m$ ) obtenue pour l'élimination du cadmium par la bentonite est de 9,27 mg/g.

Quelques études ont mis en évidence l'efficacité de la bentonite dans l'élimination de métaux lourds des eaux résiduaires algériennes, montrant sa grande capacité d'échange de produits grâce à sa structure feuilletée (Bendjema, 1982 ; Abdelouahab et al., 1987). Abdelouahab et al. (1987) ont ainsi étudié quatre argiles bentonitiques provenant du Nord-Ouest algérien. Leurs résultats ont montré que ces argiles pouvaient être utilisées pour éliminer le cadmium et le zinc des eaux de l'usine de Ghazaouat. L'efficacité du procédé est apparue comme étroitement liée au pH avec un maximum de 90 % d'efficacité à pH égal à 7.

Abollino et al.(2003) ont entrepris une étude sur l'élimination d'ions métalliques (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni et Pb) sur une montmorillonite sodique (KSF Aldrich) dont la capacité d'échange de cations est de l'ordre de 30 méq/100g. Les résultats d'essais, pour une gamme de pH variant de 2,5 à 8, ont montré que l'efficacité d'adsorption de ces métaux, et parmi eux le  $\text{Cd}^{2+}$ , augmente avec l'augmentation du pH (Figure 33) .

**Figure 33** : Adsorption du Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn sur une montmorillonite sodique en fonction du pH (Concentration initiale du métal  $10^{-4}$  M) (Abollino et al.,2003)

Altin et al.(1998 ; 1999a; 1999b) affirment également que le pH a un effet sur la structure de la montmorillonite (Tableau 48) et l'affinité des échanges ioniques à sa surface vis-à-vis des métaux lourds. Ainsi, comme le montre les résultats du tableau 48 la surface spécifique de la montmorillonite augmente avec l'augmentation du pH.

**Tableau 48** : Surface spécifique de la montmorillonite déterminée en fonction du pH (Altin et al., 1999b)

( $S_{N_2}$  : Surface spécifique déterminées par utilisation du nitrogène)

pH	$S_{N_2}$
2,5	23,11
4	46,19
5,5	61,36
7,0	65,00
9,0	72,21

Les résultats d'essais réalisés par Altin et al. (1998), montrent que la teneur initiale en cadmium dans l'eau a une influence sur l'adsorption de cet élément sur la montmorillonite. Ainsi, la surface spécifique de la montmorillonite, saturée en  $Ca^{2+}$  en utilisant du  $CaCl_2$ , diminue 6 à 7 fois avec l'augmentation du rapport Cd/Ca en solution. Cette diminution a par conséquent un effet sur la diminution des sites d'adsorption de cette argile pour les ions  $Cd^{2+}$ .

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis du cadmium, Gonzalez Pradas et al. (1994) ont testé deux modes d'activation de cette argile. Dans un premier temps, ils ont effectué une activation thermique par cuisson de la bentonite naturelle à deux températures différentes, 110 °C (B-N-110) et 200 °C (B-N-200). Le second traitement est l'activation chimique en rajoutant à l'argile naturelle de l'acide sulfurique à 2,5 mole / l (B-A(2,5)) puis à 0,5 mole/l (B-A(0,5)). Le traitement d'une solution aqueuse contenant 10 mg/l de cadmium a permis d'aboutir au classement de l'efficacité de chaque bentonite selon la capacité d'adsorption du cadmium sur les bentonites utilisées selon l'ordre suivant (Tableau 49): B-A (2,5) < B-A (0,5) < B-N-110 < B-N-200.

D'après ces résultats, le traitement thermique de la bentonite est plus efficace que le traitement chimique. Ceci en considérant que la cuisson de cette argile à haute température permet de perdre un certain nombre de molécules d'eau contenues dans les cavités de l'argile. Ainsi, les ions cadmium auront plus de sites d'adsorption.

**Tableau 49 :** Constantes de Langmuir obtenus pour les bentonites utilisées pour l'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  (Gonzalez Pradas et al., 1994)

Bentonites	$q_m$ (mg/g)	b (l/mg)	Coefficient de corrélation
B-N-200	16,50	1,86	0,99
B-N-110	11,41	1,61	0,99
B-A(0,5)	4,91	1,57	0,99
B-A(2,5)	4,11	0,46	0,99

#### I-2-5-4 Coagulation floculation aux sels d'aluminium et de fer

La floculation au sulfate d'aluminium ou au sulfate ferrique est très sensible aux variations de pH. Les résultats optima sont obtenus pour des pH supérieurs à 8. Le sulfate d'aluminium donne des résultats nettement moins bons que le sulfate ferrique (Cousin, 1980).

Selon l'USEPA (1977), le traitement au sulfate ferrique d'une eau contenant initialement 0,03 mg de cadmium/l permet d'en éliminer plus de 90 % à un pH dépassant 8, et seulement 30 % au pH 7. La coagulation au sulfate d'aluminium élimine moins de 50 % du cadmium à un pH allant de 6,5 à 8,3.

Les travaux de cousin (1980) ont montré également que l'élimination de 25  $\mu\text{g/l}$  de cadmium avec 70 mg/l de sulfate d'aluminium et 0,5 mg/l d'alginate de sodium permet d'atteindre un rendement de 40 %. Si l'on rajoute 1 mg/l de bentonite, ce rendement s'améliore jusqu'à 70 %.

#### I-2-5-5 Précipitation chimique à la chaux

L'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux n'est effectuée que si le cadmium est à l'état d'ions et non de complexes. Il précipite sous forme d'hydroxydes ou encore d'hydrocarbonates dans la zone de pH variant entre 8,8 et 9,5 (Degrémont, 1989). Selon Tchobanoglous et al.(2003), la solubilité de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  varie selon le pH comme le montre la figure 34, le minimum de solubilité de cet hydroxyde est obtenu dans la gamme de pH 10 à 12.

**Figure 34 :** Teneur résiduelle du métal soluble en fonction du pH lors de la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes (Tchobanoglous et al., 2003).

D'après Cousin (1980), la précipitation chimique à la chaux est parmi les traitements qui donnent les meilleurs résultats d'élimination du cadmium, il permet d'atteindre un rendement de 98 % à pH compris entre 8,5 et 11,3.

Selon l'USEPA (1977), ce traitement permet d'éliminer environ 98 % d'une concentration initiale de 0,03 mg par litre d'eau d'un pH allant de 8,5 à 11,3. La précipitation chimique à la chaux peut aboutir à des teneurs en métaux lourds souvent bien inférieures aux normes imposées. Ainsi, lors du traitement de l'eau de la Meuse, à la station de Taiffer, la teneur du cadmium diminue de 5,7 µg/l à 0,25 µg/l (Masschelein, 1996).

L'étude de Semerjian et al. (2002) sur une eau usée a permis d'atteindre 82,4 % d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux. La présence des ions magnésium ( $Mg^{2+}$ ) favorise l'abaissement du cadmium par précipitation chimique à la chaux lorsque le milieu est très basique. L'élimination du cadmium est estimée à 99 % en présence de magnésium alors qu'elle ne peut dépasser 82,4 % en son absence. Selon cette même étude, l'utilisation de NaOH, afin de précipiter le cadmium sous forme de  $Cd(OH)_2$  s'est avérée moins performante que l'utilisation du  $Ca(OH)_2$  car on n'obtient que 72,8 % d'élimination. Lors du traitement des effluents industriels, l'utilisation de la chaux est préférée à la soude du fait qu'elle assure une meilleure décantation des matières en suspension et la déshydratation des boues. De plus, même si la consommation de réactif alcalin étant très importante, la chaux présente l'avantage d'être moins onéreuse que la soude (Girard et Le Doeuf, 1982).

## I-3 Les phosphates

### I-3-1 Propriétés physico-chimiques des phosphates

Les phosphates de symbole  $\text{PO}_4^{3-}$  sont de poids moléculaire 95 et sont un composé du phosphore (P) (Kemmer, 1984).

Le phosphore (P) peut se trouver sous différentes formes oxydées; sous la forme acide, on trouve les acides méta ( $\text{HPO}_3$ ), pyro ( $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) et ortho ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (Rodier, 1996). En règle générale, les phosphates sont incolores (Nekrassov, 1969). Les formes chimiques sous lesquelles se rencontre le phosphore (Ahamad, 1992; Rodier, 1996 ; Potelon et Zysman, 1998) dépendent de l'acidité du milieu comme le montre la figure 35. Dans les eaux naturelles de pH compris entre 5 et 8, seules les formes  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  existent et également sous forme dissociée plus élevée,  $\text{PO}_4^{3-}$  (Kemmer, 1984).



**Figure 35:** Effet du pH sur la répartition des différentes espèces de phosphates (Ahamad,1992)

La teneur en phosphates peut être exprimée en mg/l de  $\text{PO}_4^{3-}$ , de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou de P (Potelon et Zysman, 1998):

$$1\text{mg/l } \text{PO}_4^{3-} = 0,747 \text{ mg/l } \text{P}_2\text{O}_5 = 0,326 \text{ mg/l } \text{P}$$

### I-3-2 Origine et domaine d'utilisation des phosphates

Le phosphore se classe parmi les éléments extrêmement répandus. Il constitue environ 0,004% du nombre total d'atomes de l'écorce terrestre (Nekrassov, 1969). Le phosphore

naturel est extrait des sols (gisement miniers) sous forme de phosphates de calcium dont l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  et l'hydroxyapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (Kemmer, 1984; Cemagref, 2004). Les gisements sont principalement exploités aux Etats-Unis (Floride), en Russie, en Afrique du Nord et en Océanie (Cemagref, 2004).

Les composants du phosphore sont largement utilisées comme engrais, pesticides et détergents (Kemmer, 1984; Potelon et Zysman, 1998). Ils peuvent être utilisés pour la production agroalimentaire, dans les ateliers de traitement de surface et peuvent provenir des traitements des eaux contre la corrosion et l'entartrage (poly phosphates) (Potelon et Zysman, 1998; Cemagref, 2004).

### **I-3-3 Effets et nuisances des phosphates**

Le phosphore est un élément essentiel pour le métabolisme humain, dont les besoins quotidiens sont de l'ordre de 1 à 3 grammes, sa carence peut entraîner faiblesse, anorexie et douleurs osseuses (Rodier, 1996 ; Potelon et Zysman, 1998). Le phosphore intervient dans le processus de synthèse des protéines, par sa présence dans les acides nucléiques tels l'ARN et l'ADN, et également dans le cycle de production d'énergie au sein de la cellule, par sa présence dans les molécules d'ADP et d'ATP. On peut noter en plus la présence du phosphore dans les os, les dents, les nerfs,... (Cemagref, 2004).

A doses élevées, les sels de pyro- et méta phosphates peuvent inhiber l'utilisation des sels de calcium et engendre des nausées, diarrhées, hémorragies gastro-intestinales, ulcération, atteintes rénales et hépatiques. En revanche, l'orthophosphate ne constitue pas un risque pour la santé.

Les phosphates (teneurs supérieures à 0,2 mg/l) conduisent à l'eutrophisation des lacs, des cours d'eau qui favorise le développement excessif d'algues (Potelon et Zysman, 1998; Cemagref, 2004). Les conséquences de l'eutrophisation des eaux de surface sont multiples. Le développement excessif d'algues augmente la turbidité des eaux de surface, modifie leur couleur et peut être source d'odeurs nauséabondes. L'eutrophisation nuit alors à la qualité des eaux de surface, ce qui limite leurs usages : production d'eau potable, loisirs (pêche, baignade, sport nautique, ...), activités industrielles (transport, production d'énergie électrique) (Cemagref, 2004).

### **I-3-4 Présence des phosphates dans l'eau**

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

organique. Dans les zones phosphatières, la plupart des eaux contiennent des quantités quelquefois importantes de phosphates, souvent associés à des fluorures (Rodier, 1996).

Dans les eaux de surface, la teneur naturelle en phosphates ou en orthophosphates est de l'ordre de 0,1 à 0,3 mg/l. La présence de phosphore dans les eaux souterraines est généralement un indice de pollution (Potelon et Zysman, 1998).

Ces sels peuvent être présents dans les eaux sous des formes et des concentrations variables (Degrémont, 1989; Cemagref, 2004) :

- Acide phosphorique des effluents d'usine d'engrais phosphatés avec présence de HF et de  $\text{SiO}_2$
- Phosphates des eaux usées domestiques.
- Phosphates des purges de chaudières.
- Polyphosphates et hexamétophosphates de circuits de refroidissement.

La directive des communautés européennes (CEE) indique comme teneur du phosphore dans l'eau destinée à la consommation humaine un niveau guide de 0,4 mg/l et une concentration maximale admissible de 5 mg/l exprimée en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La réglementation française retient cette même valeur limite de 5 mg/l (Potelon et Zysman, 1998). Par contre, aucune valeur indicative n'a été recommandée par l'OMS (OMS, 2004).

Quelques études en Algérie ont données une idée sur le danger de pollution qui peut être causé par les eaux résiduaires de certaines industries contenant des teneurs élevées en phosphates.

- Selon Benadda et al.( 2003), la présence de teneurs anormalement élevées d'indicateurs de pollution tel que les ortho phosphates, caractérise un état de pollution extrême des milieux récepteurs dans la plaine de Maghnia, Oued El Abbès et Oued Ouerdifou et surtout le barrage Hammam Boughrara. Les sources de pollutions industrielles se répartissent entre quatre unités.

- E.C.V.O: c'est l'entreprise de céramique vaisselle.
- E.N.C.G: c'est le complexe de corps gras. Il produit de l'huile, savon et la glycérine.
- E.R.I.A.D: c'est l'entreprise des industries alimentaires et dérivées. L'unité fabrique des produits dérivés de maïs.
- E.N.O.F: c'est l'entreprise des produits miniers non ferreux et des substances utiles. Elle produit la terre décolorante, bentonite de fonderie.

Le tableau 50 indique la teneur des ortho phosphates dans les rejets liquides de chaque unité.

**Tableau 50** : Analyses chimiques des rejets liquides de chaque unité  
(Benadda et al., 2003)

	<b>E.C.V.O</b>	<b>E.N.C.G</b>	<b>E.R.I.A.D</b>	<b>E.N.O.F</b>
Température (°C)	19	18	23	18
pH	8,3	7,9	5,03	6,37
Orthophosphates (mg/l)	1,75	6,75	2,7	0,08

- Menani et Zuita (2004) affirment que le risque de contamination de la nappe phréatique de la plaine d'El Madher est réel lorsqu'on sait que des rejets industriels ne subissent aucune épuration ou traitement en amont. Les principales activités industrielles susceptibles d'être considérées comme polluantes sont la production textile, les tanneries, la production du lait et ses dérivés, la production de batteries pour véhicules (02 unités), la production de goudron, l'abattoir avicole et de viande rouge. Oued El Gourzi draine les rejets industriels et urbains de la ville de Batna ainsi que ceux des agglomérations voisines qu'il traverse (Bouyelf, Fesdis, Djerma) pour atteindre la plaine d'El Madher qui est située à environ 15 Km au Nord-Est de la ville de Batna.

### **I-3-5 Procédés d'élimination des phosphates**

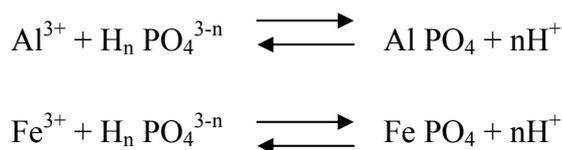
#### **I-3-5-1 Elimination physico-chimique des phosphates**

Les procédés physico-chimiques de précipitation du phosphore utilisant les sels de fer ou d'aluminium ou encore de la chaux, sont facilement mis en œuvre et ne nécessitent pas de surveillance particulière. Cette technique est fiable et les rendements obtenus sont supérieurs à 80% (GLS, 2003; Youcef et Achour, 2005).

##### **a) Utilisation des sels de fer et d'aluminium**

Le phosphate peut être réduit à des niveaux très bas avec l'aluminium, l'aluminate de sodium, le chlorure ferrique  $FeCl_3$ , le chlorosulfate ferrique  $FeClSO_4$ , le sulfate ferreux  $FeSO_4$  avec formation de phosphate d'alumine et de phosphate de fer (Kemmer, 1984 ; Degrémont, 1989; Tchobanoglous et al., 2003 ; Cemagref, 2004).

Les réactions de précipitation des phosphates avec l'aluminium et le fer sont les suivantes (Tchobanoglous et al., 2003 ):



$\text{Al PO}_4$  et  $\text{Fe PO}_4$  sont des sels très peu solubles mais qui précipitent à l'état colloïdal. Le précipité est éliminé par adsorption sur un excès d'hydroxyde métallique. Le pH optimal de précipitation des phosphates en utilisant un sel d'aluminium est 6. Par contre, en utilisant un sel de fer, il est plus faible et est de 5 (Degrémont, 1989).

Les valeurs résiduelles en P obtenues peuvent être inférieures au mg/l en impliquant des doses de sels de fer et d'aluminium relativement élevées (Degrémont, 1989).

Le rendement d'élimination du phosphore dépend de différents facteurs (Cemagref, 2004). On peut citer la nature du réactif employé, le rapport molaire, le pH des boues, et la concentration initiale en phosphore. Le tableau 52 montre l'influence du rapport molaire sur l'efficacité de l'élimination du phosphore sur une station d'épuration employant un réactif à base d'aluminium. Ainsi, le rendement d'élimination du phosphore s'améliore avec l'augmentation du rapport molaire Al/P.

**Tableau 52:** Influence du rapport molaire sur le rendement d'élimination de P (Cemagref, 2004)

Rendement sur P	Rapport molaire Al/P <sub>à précipiter</sub>
75%	1,4
85%	1,7
95%	2,3

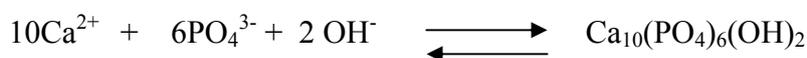
## b) Utilisation des sels de calcium

L'élimination des phosphates des eaux peut être réalisée en les faisant précipiter sous forme de phosphate de calcium. Ce procédé peut être réalisé de deux manières :

### b-1) Par précipitation à la chaux

Dans le traitement des eaux, la chaux est souvent ajoutée sous forme de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Lors de son introduction dans l'eau, elle réagit avec les bicarbonates de l'eau pour précipiter le carbonate de calcium. Un excès de chaux jusqu'à obtention d'un pH 9 à 12 aboutit à la

formation du précipité  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$  qui se trouve sous forme colloïdale (Degrémont, 1989). En parallèle et à pH supérieur à 10, en présence d'un excès de chaux, les ions calcium vont réagir avec les phosphates pour précipiter sous forme d'hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (Tchobanoglous et al., 2003) comme le montre la réaction :



Du fait que la chaux réagit avec l'alcalinité de l'eau, la quantité de chaux nécessaire pour l'élimination des phosphates et en général indépendante de leur concentration initiale (Tchobanoglous et al., 2003).

La solubilité de l'hydroxyapatite diminue avec l'augmentation du pH et par conséquent l'élimination du phosphore croît avec le pH. A pH supérieur à 9,5 l'essentiel de l'hydroxyapatite est insoluble (Cemagref, 2004).

On n'accède à l'hydroxyapatite que très lentement, par recristallisation de composés moins stables obtenus dans un premier temps (Roques, 1990). L'apparition du précipité amorphe aussi bien que la recristallisation en apatite sont gênées par certains ions ou corps étrangers (Roques, 1990). Le plus actif parmi ces ions est le Mg. Les carbonates et bicarbonates indépendamment du fait qu'ils consomment de la chaux avant d'être précipités sous forme de  $\text{CaCO}_3$ , ont un effet inhibiteur très net sur les phosphates de calcium.

## **b-2) Par ajout des ions calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) en présence d'une base ( $\text{NaOH}$ )**

Selon Seckler et al.(1996), l'augmentation du rapport Ca/P permet une meilleure élimination des phosphates. En absence des carbonates et du magnésium, le rendement atteint 50 à 65%. En leur présence, il peut atteindre 80 à 95% . Le pH correspondant à ces conditions est dans la gamme de 7,5 à 9. La composition de la phase solide est la suivante :

L'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ , phosphate tricalcique amorphe  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  , brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et l'octacalcium phosphate  $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6$ . La précipitation est contrôlée par le pH et la concentration des ions calcium.

Moutin et al.(1992) ont montré que lorsque la précipitation du phosphate de calcium est réalisée en présence de 1,25 à 3,75 mM des ions calcium (sous forme de  $\text{CaCl}_2$ ) et en utilisant le  $\text{NaOH}$  , le phosphate de calcium précipite dès que le pH atteint 8. L'analyse aux rayons X du précipité à un pH de 9 a montré que ce précipité est amorphe ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ).

### c) Procédés d'adsorption

Divers travaux ont porté sur les possibilités d'adsorption des phosphates sur des matériaux de natures différentes.

L'étude de Lagroui et al. (2002) s'est intéressée à l'élaboration d'un charbon actif à partir de la mélasse, produit issu de l'industrie sucrière. En utilisant 100 mg/l de ce charbon, des essais de traitement d'un effluent industriel ont été réalisés. Les rendements d'élimination des orthophosphates ont pu atteindre 40 %. Selon Bhargava et Sheldarkar (1993), les mécanismes de fixation des phosphates sur le charbon actif seraient l'adsorption, la précipitation ainsi que l'échange d'ions.

La possibilité de fixation des phosphates par les sols argileux est connue depuis longtemps. On peut l'expliquer par la formation de sels insolubles avec le fer ou l'aluminium (Cousin, 1980).

L'élimination des phosphates a été testée par Ioannou et al. (1994) sur une bentonite calcique de capacité d'échange de cations 41,2 méq/l. Il s'est avéré que l'adsorption des phosphates diminue avec l'augmentation du pH et que le meilleur coefficient de corrélation a été obtenu selon l'ordre suivant des isothermes d'adsorption appliquées : Langmuir (0,995) puis Temkin (0,98) et enfin Freundlich (0,96).

Une étude de Boulmoukh et al. (2003) a été consacrée à l'étude du rôle d'un sol sableux du sud-Est algérien (région d'El-Oued) dans la rétention des phosphates dans le but d'améliorer le rendement agricole de ces terres. En parallèle, ils ont réalisé une étude sur la fixation des phosphates sur une argile naturelle ayant subi des modifications. Il est apparu que les isothermes d'adsorption d'ions phosphate sur les différents échantillons de cette étude sont caractéristiques de phénomènes d'adsorption favorables.

Benzizoune et al. (2004) ont réalisé des essais afin de déterminer la cinétique d'adsorption du phosphore sous forme d'anions orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sur les sédiments superficiels, prélevés au niveau du lac Fouarat, près des rejets d'eaux usées de la ville de Kénitra au Maroc. Cette étude a montré que 50 à 75% des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  en solution aqueuse sont adsorbés sur les sédiments étudiés au bout de la première heure de leur mise en suspension dans l'eau. Le piégeage du phosphore sur les particules sédimentaires serait l'un des processus importants d'élimination de cet élément du compartiment aquatique. La rétention des phosphates par les sédiments serait influencée par le pH, la température, la concentration des ions phosphates ainsi que par la concentration en suspension de sédiment.

Roques (1990) a montré que, par passage sur alumine activée, on pouvait réduire à un niveau très bas la teneur en phosphates et par conséquent que l'on pouvait en tirer un procédé de déphosphatation. Dans ce but, l'activation préalable par  $\text{HNO}_3$  est indispensable.

La fixation des phosphates sur des résidus solides plus au moins riches en alumine peuvent être également efficaces (Roques, 1990) telles que les cendres volantes et les boues rouges restant après attaque alcaline de la bauxite au cours de la fabrication de l'aluminium.

### **I-3-5-2 Déphosphatation biologique**

Dans ce cas de traitement, la biomasse déphosphatante correspond aux bactéries. Celles-ci sont identifiées comme étant les spécialistes de la déphosphatation biologique. Le métabolisme des bactéries fait intervenir le phosphore au niveau des phénomènes régissant le stockage ou l'utilisation de l'énergie (GLS, 2003). La déphosphatation biologique est plus délicate à mettre en œuvre et les rendements obtenus ne sont pas aussi fiables en raison des fluctuations de charge en phosphore. En outre, les rendements atteignables ne sont que de l'ordre de 50 à 60 %, ce qui explique en général un procédé mixte de déphosphatation, procédé biologique et précipitation chimique (GLS, 2003).

L'ajout des réactifs de précipitation peut être réalisé directement dans ou à la sortie du bassin d'activation ou en tête de station (Roques, 1990).

Au niveau de la station d'épuration de Blois (France), une étude réalisée en 1996 par Cauchi et al. a montré que la déphosphatation biologique seule ne peut permettre d'obtenir le niveau de déphosphatation exigé. Pour y satisfaire, un réactif adapté est alors injecté à la sortie du bassin biologique. Trois sels métalliques, le chlorure ferrique, le chloro-sulfate ferrique et le chlorure d'aluminium ont été utilisés séparément en déphosphatation mixte. Leurs performances ont été comparées. Les résultats ont montré que le chlorure ferrique est meilleur que le chlorosulfate ferrique et le chlorure d'aluminium.

## **I-4 Conclusion**

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de passer en revue les principales caractéristiques du cadmium et des phosphates. Concernant le cadmium, nous avons constaté que cet élément est un métal lourd présent en faible quantité dans la croûte terrestre. Les eaux naturelles contiennent, en général, moins d'un microgramme de cadmium par litre. Mais lorsque les teneurs en cet élément deviennent élevées, son origine n'est plus géochimique et

devient le fait d'une contamination engendrée par les activités humaines. L'industrie est ainsi responsable de la quasi-totalité des rejets du cadmium dans l'eau. L'utilisation en agriculture d'engrais phosphatés, de boues de station d'épuration ou d'eaux usées urbaines et industrielles pour l'irrigation, contribue également à la pollution des sols et des eaux naturelles. Chez l'homme, l'exposition chronique au cadmium porte atteinte surtout aux reins, organe cible du cadmium. Ce dernier est également suspecté de mutagénicité, voire de cancérogénicité. Afin de réduire les effets néfastes du cadmium, la législation impose des teneurs limites en ce métal dans les eaux potables, dans les rejets industriels, dans les boues d'épuration et dans les sols cultivés.

Quant aux phosphates, ce sont des composés du phosphore, éléments essentiels pour le métabolisme humain. Largement utilisés comme engrais, pesticides et détergents, la présence de phosphates dans les cours d'eau et les lacs est responsable de leur eutrophisation, provoquant la prolifération anarchique d'algues et une surconsommation de l'oxygène dissous dans l'eau. Il est donc nécessaire de limiter l'apport des phosphates dans les eaux, dû essentiellement aux effluents urbains industriels ou agricoles.

De nombreuses techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années.

- L'élimination du cadmium par échangeurs ioniques (clinoptilolite, résines, hydroxyapatite,...) nécessite un milieu très acide et une régénération du matériau saturé en cadmium. Les procédés membranaires (ultrafiltration, osmose inverse) ont prouvé leur efficacité mais semblent être coûteux, du fait qu'ils nécessitent un prétraitement adéquat et une maintenance rigoureuse. Les procédés biologiques (utilisation de boues activées, la chitine, les mousses aquatiques,...) restent encore au stade d'études en laboratoires mais semblent toutefois prometteurs. Leur efficacité est fortement liée à la teneur initiale en ion cadmium, la masse de matériau utilisé ainsi que du pH initial de la solution aqueuse. Certains matériaux tels que le charbon actif et les argiles ont été testés en tant que matériaux adsorbants du cadmium. Le charbon actif donne des résultats sensiblement différents selon le type du charbon utilisé. Ces résultats sont fortement dépendants du pH et du rapport molaire  $\text{Cd}^{2+}$  / charbon actif. A cela s'ajoute le coût excessif du traitement. L'utilisation d'argiles (kaolinite, bentonite,...) a prouvé leur efficacité d'élimination du cadmium qui dépend de leurs surfaces spécifiques et de leurs fonctions de surfaces. L'activation thermique de ces argiles permet d'améliorer leur capacité sorptionnelle. La floculation aux sels d'aluminium ou de fer est très sensible aux variations du pH. Le sulfate d'aluminium donne des résultats nettement moins bons que le sulfate ferrique. La

précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) à pH élevé par ajout de la chaux est un procédé efficace.

- La déphosphatation des eaux peut être effectuée en adoptant des procédés physico-chimiques de précipitation ou d'adsorption, biologique ou par combinaison des deux traitements selon la nécessité. Les procédés physico-chimiques de précipitation utilisant les sels de fer ou d'aluminium ou encore de la chaux, sont facilement mis en œuvre et ne nécessitent pas de surveillance particulière. Ces procédés se basent sur la formation de précipités peu solubles de phosphates qui dépend du pH. L'élimination des phosphates peut être réalisée également par adsorption sur des matériaux de natures différentes (charbon actif, sols argileux, sédiments, bentonite,...). La rétention des phosphates par l'un de ces matériaux est influencée par le pH, la concentration des ions phosphates ainsi que de la masse de l'adsorbant. La déphosphatation biologique est plus délicate à mettre en œuvre et les rendements obtenus sont souvent variables en raison des fluctuations de charge en phosphore.