

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

UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA-
Faculté des sciences et des sciences de l'ingénieur
Département d'HYDRAULIQUE

Mémoire de Magister en hydraulique

Option : Sciences hydrauliques

Présenté par

Ouanoughi Samira

Ingénieur d'état en hydraulique

THEME

**Possibilités d'élimination du cadmium par
précipitation chimique à la chaux et au sulfate
d'aluminium**

Soutenu devant le jury composé de :

Président :	BOUTARFAIA Ahmed	Professeur	Université de Biskra
Examineur :	DJABRI Larbi	Professeur	Université d'Annaba
Examineur :	MEDJRAM Mohamed Salah	Maître de conférences	Université de Skikda
Rapporteur :	ACHOUR Samia	Maître de conférences	Université de Biskra

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est notre aliment le plus important, il est indispensable à la vie de l'homme, des animaux et des plantes. Malheureusement, sa qualité se dégrade de plus en plus en raison de la pollution (atmosphérique, superficielle et souterraine) de l'environnement. L'industrie est responsable de la quasi-totalité de la pollution qui touche notre planète car elle a souvent privilégié les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières et pour l'alimentation en eau mais surtout pour les possibilités des rejets de ses effluents. En effet, l'eau des fleuves, des rivières, des canaux et de la mer a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer toutes sortes de déchets.(Miquel,2001).

Les métaux lourds se trouvent pratiquement dans les différentes catégories de déchets (industriels, ménagers). Ce sont des micro-polluants qui peuvent entraîner des nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles car leur toxicité se développe par bio-accumulation. Parmi ces métaux, on distingue le cadmium qui est un métal qui se trouve généralement dans les minerais de zinc mais rarement sous forme minérale pure.

L'effet néfaste du cadmium fut découvert pour la première fois au Japon en 1955 (maladie Itai-Itai) quand les consommateurs de riz fortement pollué par le cadmium se mirent à souffrir de déficience immunitaire, d'atteintes rénales, d'apathie et de déformation de squelette (Rodier,1984 ; Juste,1995 ; Bliffert et Perraud,2001). La toxicité du cadmium est due à son accumulation qui s'effectue principalement dans les reins et le foie. La présence du cadmium même à l'état de trace peut provoquer des problèmes pour la santé publique. Afin de réduire ses effets indésirables la législation impose des teneurs limites en ce métal dans les eaux potables, dans les rejets industriels ou dans les eaux d'irrigation, ce qui rend nécessaire le traitement de ces eaux. Actuellement, il existe plusieurs techniques d'élimination du cadmium des eaux qui garantissent un apport du cadmium conforme aux normes. Les procédés habituels tels que l'osmose inverse, l'échange d'ions et le procédé à membrane n'offrent pas un moyen économique pour l'abattement du cadmium sauf s'il s'agit de la précipitation à la chaux ou la coagulation floculation.

L'objectif de notre étude est donc de tenter de montrer l'efficacité de la précipitation à la chaux ainsi que la coagulation floculation au sulfate d'aluminium vis à vis de l'élimination du cadmium.

Notre travail est subdivisé en deux principales parties :

- Une synthèse bibliographique des données concernant les caractéristiques physico-chimiques du cadmium, son origine ainsi que sa toxicité envers l'être humain. Nous présenterons également les différentes techniques d'élimination du cadmium utilisées dans le traitement des eaux.

- Une étude expérimentale consacrée dans un premier temps à l'application des procédés sélectionnés (précipitation à la chaux et la coagulation floculation au sulfate d'aluminium) dans le but de tester leur efficacité pour une eau distillée dopée par du cadmium. Différents paramètres ont été pris en compte afin de montrer leur l'incidence sur le déroulement du traitement.

Dans un second temps, nous avons appliqué ces procédés à quelques eaux naturelles (souterraines, de barrages) enrichies par du cadmium ainsi qu'une eau industrielle.

Remerciements

Les recherches qui ont fait l'objet de ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de qualité et traitement des eaux du département d'Hydraulique (LARHYSS), à l'université Mohamed Kheider de Biskra.

Ce travail a été réalisé sous la direction de M^{me} ACHOUR Samia, Maître de conférences à l'université de Biskra, qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude et ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité ses conseils et ses critiques.

Je remercie vivement Monsieur BOUTARFAIA Ahmed , Professeur à l'université de Biskra pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance de ce mémoire.

Que Monsieur le Professeur DJABRI Larbi de l'université d'Annaba qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie de jury et d'en être examinateur trouve ici le témoignage de ma reconnaissance.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur MEDJRAM Mohamed Salah Maître de conférences à l'université de Skikda d'avoir accepté de juger ce mémoire et d'en être examinateur.

Je remercie également M^{me} YUCEF, M^{lle} GUERGAZI , M^{lle} SEGHAIRI, chargées de cours au département de l'Hydraulique et chercheurs au seins du laboratoire LARHYSS pour leur précieuse aide et leur soutien moral.

Mes remerciements s'adressent également à mes collègues REZEG Assia, BACHA Farida, LAKHAL Moussa, KOUSSA Miloud et M^{lle} ARAR Noura et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

I-1 Introduction

Les effluents liquides industriels, contenant des métaux lourds, posent un sérieux problème pour l'environnement en général et la santé publique en particulier. En effet, les métaux lourds sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire (Benguella et Benaïssa, 2000). Le cadmium fait partie de ces métaux, il est en réalité un sous produit du traitement métallurgique de zinc (Miquel,2001). Il est doté de certaines propriétés susceptibles de s'incorporer à la biomasse dont il perturbe le système enzymatique (Duchaufour , 1995).

Dans le présent chapitre, nous allons voir les caractéristiques physico-chimiques du cadmium, son origine, sa présence dans l'environnement ainsi que sa toxicité vis à vis des organismes vivants, en particulier l'homme.

Enfin, nous indiquerons les normes requises concernant les teneurs admissibles aussi bien dans les eaux destinées à la consommation que dans les rejets industriels ou les sols.

I-2 Généralités sur le cadmium

L'étymologie du mot cadmium vient du grec kadmia, ville de Grèce où l'on extrayait un minerai que l'on appelait cadmie(Ditria,2002). Le cadmium a été découvert par le chimiste allemand Friedrich Stromeyer en 1817 puis il a été abondamment utilisé dans plusieurs industries (Juste,1995 ; Ditria,2002). Il est un élément naturellement présent dans certains minerais notamment le zinc sous forme d'impureté (LCPE,1994 ; Miquel,2001). Les principaux minerais cadmifères sont les sulfures de zinc, la sphaléwite et la wurtzite (LCPE,1994).

I-2-1 Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

Le cadmium est un élément chimique qui appartient à la famille des métaux lourds. Il est un métal bleuté, mou et malléable, il présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne ductibilité électrique. Le tableau 1 présente quelques-unes de ces caractéristiques.

A l'état naturel, le cadmium peut se présenter sous deux degrés d'oxydation (0) et (+2) ; toutefois, on observe rarement le cadmium sous l'état métallique (degré 0)(LPCE,1994).

Dans l'eau, Le cadmium se trouve sous différentes formes :

- composés solubles ;
- matières colloïdales ;
- Matières en suspension ;

Tableau 1 : Propriétés du cadmium (Juste,1995 ; Ditria, 2002).

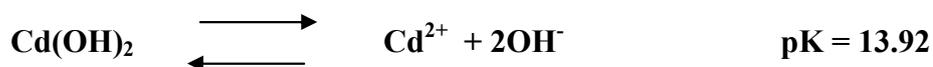
Caractère	Valeurs
Symbole chimique	Cd
Nombre atomique	48
Masse atomique	112,411
Nombre d'oxydation	+2
Conductivité thermique	96,8 $\text{wm}^{-1}\text{k}^{-1}$
Densité	8,650 g/cm^3 (293 K)
État physique à 20°C	Solide
Point de fusion	321,07 °C
Point d'ébullition	767 °C
Température critique	2687 °C
Tension de vapeur	0,013 Pa à 18 °C
Isotope	^{106}Cd , ^{108}Cd , ^{110}Cd , ^{111}Cd , ^{112}Cd , ^{113}Cd , ^{114}Cd , ^{116}Cd

Les particules colloïdales et en suspension peuvent être constituées par des sels insolubles tels que : les oxydes, les hydroxydes ou les sulfures, ou par des matières organiques ou des argiles dans lesquelles le cadmium est fixé par adsorption, échange d'ions ou par complexation (Doré,1989).

Les composés solubles du cadmium peuvent être sous formes d'ions simples (Cd^{2+}) , sous formes de complexe (chlorures, nitrates, sulfates, bromures ou iodures) ou sous formes de complexe organo-métallique ($\text{Cd}(\text{CN})_4^-$) (Doré, 1989 ; LCPE,1994). En milieu aquatique, les composés les plus fréquents du cadmium sont : CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl^- , CdSO_4 , CdHCO_3^+ , CdCO_3 , CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ (Merican et Astruc,1979 ; Cousin,1980).

La forme d'un métal dans l'eau est conditionnée par différents facteurs physico-chimiques notamment le pH et le potentiel redox qui peuvent contrôler la solubilisation ou l'agglomération des espèces métalliques (Doré,1989) comme les montrent les figures 1 et 2 et le tableau 2. Les carbonates du cadmium sont des composés assez instables et ont une très faible importance dans le milieu naturel (Merican et Astruc,1979 ; Gardiner,1974). Par contre, la grande partie du cadmium présent dans les eaux naturelles se trouve sous forme d'ions libres, la concentration en ces ions augmente quand le pH diminue (Gardiner,1974). Le tableau 3 présente le produit de solubilité de quelques composés du cadmium (Skoog et West,1997).

Le cadmium est soluble dans les acides nitriques mais difficilement soluble dans les acides chlorhydriques et dans les acides sulfuriques (Ditria,2002). La formation d'hydroxyde de cadmium $\text{Cd}(\text{OH})_2$ est donnée par la relation suivante :



Si la concentration de cadmium est de 10^{-4} M, le pH de précipitation peut, théoriquement, être voisin de 9. Le tableau 4 qui récapitule les différentes caractéristiques de l'oxyde du cadmium (CdO) et de chlorures du cadmium montre que la solubilité de ces derniers est très grande et peut être estimée à 1400 g/l (Ditria,2002).

Figure 1 : Concentrations de quelques ions métalliques et de complexes hydroxo en fonction de pH des solutions aqueuses au dessus de la couche d'hydroxydes (Bliefert et Perraud,2001).

Figure 2 : Solubilité des métaux en fonction du pH.(Degrémont, 1989)**Tableau 2** : Potentiel de réduction de quelques réactions chimiques (Ditria,2002)

Réaction chimique	Potentiel de redox (E°/N)
$\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0.43
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})} + 4\text{CN}^-$	-1.09
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})} + 4\text{NH}_3$	-0.61
$(\text{Cd}(\text{OH})_2)_{(\text{s})} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})} + 2\text{OH}^-$	-0.81
$\text{Cd}_{(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})} + \text{S}^{2-}$	-1.17

Tableau 3 : Produit de solubilité de quelques composés du cadmium (Skoog et West,1997)

Nature du composé	Produit de solubilité K_{Ps}
Carbonate de cadmium $Cd(CO_3)$	$1,8 \times 10^{-14}$
Hydroxyde de cadmium $Cd(OH)_2$	$4,5 \times 10^{-15}$
Oxalate de cadmium	$9,8 \times 10^{-14}$
Sulfure de cadmium	1×10^{-27}

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de l'oxyde du cadmium et de chlorures du cadmium (Ditria , 2002)

Propriété	CdO	CdCl ₂
Masse atomique relative	128.41 g	183.32 g
Masse volumique	6.95 g/cm ³	4.05 g/cm ³
Point d'ébullition	-	627 °C
Point de fusion	Sublimation à partir de 700°C	568°C
solubilité	Très faible dans l'eau 0.005 % en poids	Facilement soluble dans l'eau 1400 g/l

I-2-2 Origine du cadmium

Le cadmium minéral est rare dans la nature. Il se trouve à l'état isomorphe dans la quasi-totalité des minerais de zinc (95 % de la production de cadmium) (Ditria,2002). Pourtant les émissions mondiales du cadmium sont d'environ 8000 t/an dont seulement 5 à 10 % viennent de sources naturelles (Bliefert et Perraud , 2001). Ce qui signifie qu'on peut distinguer deux origines majeures du cadmium : origine naturelle et origine industrielle.

I-2-2-1 Origine naturelle

L'origine naturelle du cadmium regroupe les apports dûs aux matériaux constitutifs de l'écorce terrestre. Ces apports peuvent être directs par contact entre l'eau et ces matériaux ou indirects par l'intermédiaire des particules atmosphériques arrachées aux roches par érosion. La concentration du cadmium dans la croûte terrestre est de l'ordre de 0.15 mg/kg (Doré,1989 ; LCPE,1994 ; Juste,1995). Les volcans ont aussi contribué 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). Les émissions naturelles de cadmium sont estimées à 2.9×10^2 t/an.

Cependant, les roches ou minerais phosphatés sont considérés comme la source principale du cadmium dans l'environnement car le cadmium peut être présent dans ces engrais à des teneurs de 6.5 ppm à plus de 70 ppm selon l'origine du phosphate comme le montre le tableau 5 (Robert , 1996).

Tableau 5 : Teneurs en cadmium de différents composés phosphatés (Robert,1996)

Origine	Pourcentage (%)	Teneur en cadmium	
		(ppm)	mg/kg de phosphate
Maroc (Bou Craa)	15,9	35	220
Togo	18,7	55	350
Floride (USA)	14,4	8	56
Syrie (khneifiss)	13,9	6	43

I-2-2-2 Origine industrielle

Le cadmium se retrouve de façon évidente dans les industries avec une hiérarchie entre les différents secteurs (émetteurs, utilisateurs). Il est utilisé comme anticorrosif pour le fer, comme alliage dans l'industrie automobile, comme pigment (surtout sulfure du cadmium), comme stabilisant pour le plastique, dans la fabrication des batteries et dans les réacteurs nucléaires. Le taux d'utilisation du cadmium de secteurs industriels est illustré par le tableau 6 et la production mondiale a été estimée de 19700 t en 1986 (LCPE,1994 ; ; Juste,1995 ; OIE,2000 ; Bliefert et Perraud,2001).

Hormis les déchets industriels, le cadmium peut se trouver aussi dans les boues des stations d'épuration et dans les déchets ménagers (Robert, 1996).

Tableau 6: Domaines utilisateurs du cadmium et les pourcentages d'utilisation
(Bliefert et Perraud, 2001)

Domaine d'utilisation	Pourcentage d'utilisation
Couches protectrices	29
Piles	29
Pigments (peintures)	24
Stabilisateurs	12
Alliages et autres	6

I-3 Présence du cadmium dans l'environnement

Le cadmium se trouve pratiquement dans tous les compartiments de notre environnement (air, eau, sol). Les échanges entre ces compartiments sont permanents et se chiffrent par des milliers de tonnes.

I-3-1 Dans l'air

Dans l'air, le cadmium provient des usines élaborant ou traitant les métaux, des unités d'incinération des déchets et des émissions volcaniques. L'oxyde de cadmium gazeux qui se forme lors du traitement des minerais contenant du cadmium peut pénétrer dans les poumons (LCPE, 1994 ; Bliefert et Perraud, 2001).

Les niveaux de cadmium dans l'air changent considérablement et peuvent être estimés à 0,5 g/m² dans les régions rurales à air pur. Dans les régions polluées (industrielles), les valeurs sont de 10 fois supérieures.

Les feuilles de tabac accumulent et concentrent naturellement des concentrations élevées du cadmium. On a signalé qu'une cigarette peut contenir d'environ 0,5 à 2 µg du cadmium, 10% du contenu est inhalé une fois que la cigarette est fumée (Juste, 1995 ; Bliefert et Perraud, 2001).

I-3-2 Dans le sol

La présence du cadmium dans le sol peut être d'origine naturelle ou d'origine anthropique (intervention de l'homme). La teneur naturelle en cadmium dans le sol dépend d'abord de la teneur présente dans la roche qui est à l'origine du sol, mais également des processus qui sont intervenus lors de la formation du sol (Bliefert et Perraud, 2001). La croûte terrestre renferme de 0.100 à 0.200 mg/kg de cadmium. Les roches sédimentaires et plus particulièrement celles qui se sont formées à partir de sédiments riches en carbone, soufre et phosphate contiennent plus de cadmium que les roches éruptives ou métamorphiques (Juste, 1995). Le tableau 7 propose quelques exemples des teneurs en cadmium dans différents types de sol (Juste, 1995 ; Robert, 1996).

Ces teneurs sont 10 fois supérieures dans les sols agricoles ou qui sont à proximité des industries métalliques ou des stations d'épuration. On a noté que les quantités annuelles de cadmium dans les sols cultivés et enrichis par des engrais phosphatés peuvent être estimées à 5 kg/ha. La présence du cadmium dans le sol et son accumulation croissante conduit à sa migration vers les produits agricoles consommés par l'homme et les animaux (Bliefert et Perraud, 2001).

Cependant, la capacité de sol pour la rétention de cadmium dépend de leur teneur en base échangeable et la fixation du cadmium par les plantes augmente à mesure que le pH et la teneur en matières organiques diminuent (LCPE, 1994 ; Ditría, 2002).

Tableau 7 : Teneurs en cadmium dans les sols (Juste,1995 ; Robert,1996)

Origine du sol	Cadmium (mg/kg)	
	Moyenne	Maximale admissible
Monde	0.35 - 0.53	0.01 - 2.7
Europe	0.08 - 0.44	-
France	0.23	0.05 - 1
France (Nord est)	0.2	0.1 - 0.25
France (grand nord)	0.52	0.11 - 1
France (nord)	0.32	-
Suisse	0.1 - 0.5	-
Pologne	0.05 - 0.56	-
U.S.A	0.05 - 0.56	-

I-3-3 Dans l'eau

L'eau est évidemment un élément important pour les polluants en général et pour le cadmium en particulier car elle va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température et l'oxygénation (Miquel, 2001).

Dans les eaux, le cadmium provient de l'air, des pluies, des effluents de galvanoplastie ou, éventuellement, de sa dissolution à partir de certaines canalisations galvanisées ou en matières plastiques (Rodier,1984 ; LCPE,1994 ; Juste,1995). 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,1984 ; LCPE,1994 ; Juste,1995 ; Robert,1996 ; Miquel, 2001 ; Bliefert et Perraud,2001).

Le cadmium peut se trouver dans les différents types d'eau (des nappes, des rivières, eaux usées domestiques, mer) à des concentrations qui diffèrent d'un type à un autre (tableau 8). Le cadmium des eaux usées domestiques peut provenir des activités domestiques car il entre à faible concentration dans la composition de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou pesticides de jardins (Juste,1995). La réglementation des émissions, en fixant des teneurs limites, est imposée en raison de la toxicité de ce métal (LCPE,1994 ; Juste,1995 ; Robert,1996 ; Miquel, 2001 ; Bliefert et Perraud,2001). Ces teneurs sont conçues pour les différentes catégories en particulier les effluents industriels. Les eaux d'irrigation sont également concernées et la concentration guide du cadmium dans ces eaux est fixée à 0.01 mg/l (Dégremont,1989). Dans les eaux fluviales, la grande partie du cadmium est sous forme de matières en suspension qui peuvent être estimée de 0.15 à 0.6 µg/l. Par contre, la partie dissoute ne peut dépasser 0.08 µg/l (Bliefert et Perraud,2001).

Les eaux algériennes sont également touchées par le cadmium à des concentrations qui dépassent les normes, soit pour les effluents industriels, soit pour les sources naturelles (tableau 9) (Mokhnache et Messadi, 1992).

Tableau 8 : Le cadmium dans les eaux (Juste, 1995).

Nature des eaux	Valeur moyenne (µg/l)	Valeur extrêmes (µg/l)
Eaux usées	6 - 27	5 - 85
Eaux de rivière	0.02 - 1	0.1 - 10 000
Eaux de mer	0.1	-
Eaux des nappes	14	3 - 20

Tableau 9 : Le cadmium dans les eaux algériennes (Mokhnache et Messadi, 1992).

Nature d'eau	Concentration du cadmium (mg/l)
Sidérurgie Annaba (brute)	0.016
Sonacome Sidi Bel-Abbès	0.9
Sonatrach (Annaba)	0.0016
Sonelec (Setif)	0.16
Source naturelle Boumerdès	0.016
Eau de pluie Sidi Bel-Abbès	0.0016

I-4 Toxicité du cadmium

La toxicité d'un métal dépend de plusieurs facteurs : de la forme dans laquelle un élément se trouve, de la manière dont il est absorbé (par voie orale ou par inhalation), du type d'organisme où il se trouve, son état de développement, de la concentration dans certains organes (Bliefert et Perraud, 2001).

Les métaux lourds appelés aussi éléments traces, sont généralement des composés du corps humain (Tableau 10) (Bliefert et Perraud, 2001). Certains d'entre eux sont indispensables au fonctionnement de nos enzymes notamment le bore, le zinc, et le cuivre. D'autres éléments ne sont pas essentiels à nos vies et sont pathogènes pour les organismes vivants tels que : le cadmium, le plomb, le mercure et l'arsenic (Robert, 1996). Le cadmium est un élément très toxique, soit pour l'homme ou pour d'autres organismes vivants.

Tableau 10: Composition moyenne approximative du corps humain (Bliefert et Perraud, 2001)

Métal	Teneur ^a (g)	Métal	Teneur ^a (g)	Métal	Teneur ^a (g)	Métal	Teneur ^a (g)
H	7000	Al	140	V	0.02	As	0.014
B	0.01	Si	1050	Cr	0.005	Se	0.02
C	12600	P	0.01	Mn	0.02	Rb	1.1
N	2100	S	0.02	Fe	4.2	Sr	0.14
O	45500	Cl	0.005	Co	0.003	Zr	0.3
F	0.8	K	0.02	Ni	0.01	Nb	0.1
Na	105	Ca	4.2	Cu	0.11	Mo	0.005
Mg	35	Ti	0.003	Zn	2.33	<u>Cd</u>	<u>0.03</u>
Sn	0.03	Sb	0.07	I	0.03	Ba	0.016
Pb	0.08						

a : Par rapport à un poids corporel de 70 kg

I-4-1 Effets du cadmium sur le métabolisme humain

La haute toxicité du cadmium fut découverte pour la première fois au Japon en 1955 (maladie Itai – Itai). Une mine déversait ses eaux usées polluées par le cadmium dans un fleuve servant à l'irrigation des rizières. Les consommateurs de riz pollué se mirent à souffrir de déficience immunitaire, d'atteintes rénales, d'apathie et de déformation du squelette (Rodier, 1984 ; Juste,1995 ; Bliefert et Perraud,2001 ; Miquel,2001 ; Rapheal, 2001).

Depuis ce temps, plusieurs études ont été effectuées sur ce métal en découvrant qu'il est un élément mutagène qui peut altérer la structure de l'ADN (Robert,1996). Les composés du cadmium (chlorure, oxyde et chromate)sont cancérogènes de catégorie 2 et le sulfate est classé cancérogène de catégorie 3. L'exposition à courte durée à fortes concentrations de poussières ou de fumées de cadmium est irritante pour les cellules du système respiratoire et provoque un trouble pulmonaire grave. Par ailleurs, l'exposition aiguë au cadmium par l'ingestion peut provoquer des perturbations gastro-intestinales telles que : crampes, diarrhée et vomissements (Juste, 1995 ; Robert,1996).

L'effet chronique du cadmium est dû à son accumulation qui s'effectue principalement dans les reins et le foie. Les reins sont considérés comme l'organe cible du cadmium ingéré ou inhalé. Le cadmium passe dans le sang puis dans le foie où il se fixe sélectivement sur une métallothionéine (petite protéine chargée de la détoxification). L'accumulation du cadmium dans les reins provoque une élévation de l'excrétion urinaire des protéines, du calcium et du phosphore et peut dans des cas graves conduire à un arrêt complet dans les fonctions rénales accompagné d'une intoxication

urinaire (Juste,1995 ; Robert,1996 ; Bliefert et Perraud,2001 ; Raphael,2001). L'OMS considère que le dysfonction des reins est probable dès que la teneur en cadmium du cortex rénal est supérieure à 200 mg/kg d'organe frais (Juste, 1995).

Il est à noter que l'homme absorbe quotidiennement de 20 à 30 µg de cadmium environ, 85 % provient de la nourriture et 15 % de l'eau potable. L'absorption du cadmium par l'air ne joue pratiquement aucun rôle s'il n'ya pas localement de sources industrielles (Juste,1995 ; Bliefert et Perraud,2001). Par contre, le tabagisme peut avoir un impact élevé car il peut doubler l'apport journalier en cadmium (Bliefert et Perraud, 2001). On a remarqué que la présence de zinc et du calcium aurait un rôle protecteur vis à vis du cadmium et la déficience de l'organisme en ces deux éléments constituent une prédisposition à l'intoxication (Rodier,1984)..

I-4-2 Effets sur les organismes vivants

Pour les végétaux, le cadmium freine les activités de photosynthèse et de transpiration et augmente le taux de respiration. De faibles concentrations de cadmium dans le sol suffisent pour provoquer des lésions sérieuses et en particulier un rabougrissement des tiges ainsi que d'intensives stries jaunâtres sur les feuilles les plus âgées. En dehors des pertes de récoltes les risques sont surtout liés à la contamination (par accumulation) pour les plantes. Le cadmium n'affecte que les plantes sensibles comme le soja, l'épinard et la laitue contrairement à la tomate, le chou, le riz et d'autre graminées fourragères qui résistent bien à ce métal (Juste,1995 ; Ditria,2002).

Pour la vie aquatique en particulier les poissons, il ne semble pas qu'il y ait de problèmes en dessous de 1 mg/l de cadmium. Cependant, des concentrations élevées peuvent être rencontrées chez les mollusques et les crustacés contaminés (Rodier,1984).

I-5 Teneurs limites admissibles en cadmium

La pollution par le cadmium ne cesse de s'aggraver en raison de l'industrie métallurgique et les usines d'incinération. La seule voie d'élimination le cadmium est l'urine mais cette élimination est très lente et insuffisante (Rodier,1984 ; LCPE,1994).

La présence de cadmium même à l'état de trace peut provoquer des grands problèmes pour l'environnement en général et la santé publique en particulier. Afin de réduire les effets néfastes de cadmium la législation impose des teneurs limites en ce métal dans les eaux potables, dans les rejets industriels ou dans les eaux d'irrigation. Le comité d'experts FAO/OMS a établi des normes qui ne devraient pas dépasser 400 à 500 µg/semaine. Cette norme représente l'exposition de l'homme au cadmium à partir de la nourriture, de l'eau et de l'air (Rodier,1984). Cependant, la concentration maximale admissible en cadmium dans les eaux destinées à la consommation est fixée à 5 µg/l (Dégremont,1989). Cette teneur est recommandée par plusieurs organisations et pays tels que la

France, les Etats Unis, la Grande Bretagne, la Tunisie et l'OMS (Cousin,1980 ; Rodier,1984 ; Juste, 1994 ; Ben Zahra et Charef,2002).

Concernant les effluents industriels notamment ceux des industries métallurgiques ou de raffinage, les teneurs admissibles en cadmium sont très limitées et varient entre 0,1 et 0,5 mg/l pour différents pays comme les montre le tableau 11.

Des valeurs limites sont conçues pour réduire la contamination des sols par le cadmium (Tableau 12). Ce tableau met en évidence 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.

Tableau 11 : Teneurs maximales en cadmium autorisées dans les effluents industriels (Tramontina,2002)

Pays	Teneur maximale admissible en cadmium (mg/l)
Allemagne	0.5
USA	0.3
Suisse	0.1
France	0.2

Tableau 12 : Valeurs limites en normes acceptables pour la contamination des sols dans différents pays (Lecomte,1998)

Pays	Teneur en cadmium mg/kg de sol
Pays- Bas	20
Grande Bretagne	3
Québec	20
Allemagne	10
Australie	20

On a signalé qu'environ un tiers du cadmium absorbé par l'organisme vivant provient de denrées d'origine animale et deux tiers d'aliment d'origine végétale (Ditria,2002). Pour limiter l'exposition au cadmium par ingestion, la communauté européenne autorise des teneurs bien déterminées dans les denrées et les aliments comme le montre le tableau 13 (Bliffet et Perrand, 2001).

Tableau 13 : Teneurs maximales en cadmium autorisées par la communauté européenne dans les denrées alimentaires (Blierfet et Perrand, 2001).

Denrée	Teneur max mg/kg
Céréale brute	0,2
Produit à base céréales	0,1
Légume vert	0,2
Foie	1
Rognons	2
poisson	0,2

I-6 Conclusion

D'après ce chapitre, nous avons montré que le cadmium pose un sérieux problème pour l'environnement et que l'industrie peut être considérée comme la source principale de la propagation de ce métal. La toxicité du cadmium ne dépend pas seulement de sa concentration mais de ses formes chimiques et son comportement dans les différents compartiments de l'environnement (eau, air, sol). Elle peut engendrer de graves maladies en raison de son effet chronique. Nous avons également indiqué les normes qu'il faut respecter soit pour les eaux potables soit pour les effluents industriels ou les sols.

Dans le prochain chapitre, nous présenterons les différents procédés de traitement qui servent à l'élimination du cadmium.

II-1 Introduction

Des effets imputables à des métaux lourds sont connus depuis l'antiquité romaine, quand des pots et des conduites en plomb étaient tenus responsables pour la perte d'intelligence des enfants et le comportement anormal des adultes. Pourtant, le développement industriel utilisant les différents types de métaux lourds ne cesse de s'accroître, et la pollution par ces métaux s'accroît de plus en plus. Parmi ces métaux, nous distinguons le cadmium qui est un métal très toxique et qui se trouve pratiquement dans tous les compartiments de notre planète (Miquel, 2001). Compte tenu de l'accroissement de l'utilisation du cadmium dans les différents secteurs industriels (piles, alliages, semi-conducteurs,), la contamination par ce métal représente un grand problème pour l'environnement ainsi que la santé humaine (Jung et Han, 2001).

Afin de limiter les dangers du cadmium, il est indispensable de traiter les eaux naturelles ou d'épurer les effluents industriels chargés en cadmium avant de les rejeter. Le traitement physico-chimique, s'effectuant dans une station de détoxification, est le plus utilisé pour éliminer cette pollution. Ce traitement peut comporter différents procédés tels que la précipitation chimique à la chaux, la coagulation floculation aux sels d'aluminium ou aux sels ferriques et l'adsorption. Si la norme de rejet ou de potabilité n'est pas atteinte on aura recours à des traitements complémentaires comme l'échangeur d'ions et les procédés à membranes (Cousin, 1980 ; OIE, 2000).

En plus de ces traitements, les procédés biologiques semblent avoir des résultats prometteurs pour la dépollution des eaux.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons ces différentes méthodes en insistant sur les conditions d'application de chaque méthode et en mentionnant leurs avantages et inconvénients. Nous développerons plus particulièrement les procédés de précipitation chimique à la chaux et la coagulation au sulfate d'aluminium.

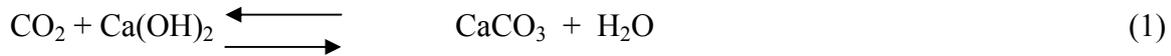
II-2 Procédés par précipitation chimiques à la chaux

C'est le procédé le plus utilisé dans le traitement des eaux pour adoucir l'eau en éliminant sa dureté. Il peut être employé pour l'abaissement du taux de cadmium des eaux destinées à l'alimentation (Dégremont, 1989).

II-2-1 Généralités sur la précipitation chimique à la chaux

La technique de la précipitation chimique à la chaux sert à la diminution de la dureté carbonatée dite dureté temporaire. Sa mise en œuvre est très simple, il suffit d'ajouter de la chaux (hydratée ou vive) à l'eau afin de précipiter CaCO_3 (carbonate de calcium) ou Mg(OH)_2 (hydroxyde de magnésium) (Kemmer, 1984).

Lorsqu'on ajoute la chaux dans l'eau, elle réagit d'abord avec le CO_2 libre suivant la réaction (Kemmer,1984) :



La chaux réagit ensuite avec les bicarbonates de calcium, le pH final est de 9,8 (Richard et Hourtic, 1976)



Si l'eau contient des ions $(\text{HCO}_3)^-$ liés à des ions Mg^{2+} , l'ajout de chaux provoque (Kemmer,1984) :



Sachant que le carbonate de magnésium est relativement soluble, l'addition de chaux provoque (Kemmer,1984) :

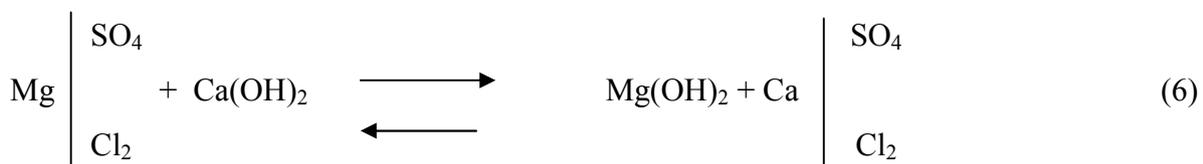


La réaction globale de précipitation de la magnésie Mg(OH)_2 à partir des relation (3) et (4) s'écrit :



Le pH final de la réaction (5) est 11,83 (Richard et Hourtic, 1976)

Lorsque le magnésium est lié à des sulfates ou des chlorures, la magnésie précipite suivant la réaction :



A partir des réactions de (1) à (6), on peut constater qu'un adoucissement avec un excès de chaux en présence de magnésium provoque la précipitation de la magnésie Mg(OH)_2 (Brodsky et Zdenek, 1971). A partir de cela, on peut distinguer deux types de précipitation à la chaux :

- Précipitation partielle à la chaux .
- Précipitation totale à la chaux.

La précipitation partielle à la chaux sert à l'élimination de calcium (dureté calcique). Si l'on désire réduire la teneur en magnésium en même temps que celle du calcium, nous devons augmenter la teneur en chaux au delà de la dose nécessaire pour la précipitation partielle à la chaux afin de pouvoir faire réagir tout le magnésium (Précipitation totale à la chaux). La précipitation chimique à la chaux met en évidence quatre facteurs qui régissent les réactions : la solubilité, la charge des particules, la température et la durée. L'effet de la température sur la précipitation à la chaux est d'une grande importance comme le montre le tableau 14. Lors de la précipitation à chaud à la chaux, le calcium précipite sous forme d'aragonite et les précipités sédimentent rapidement. Par contre, durant la précipitation à froid, le calcium précipite sous forme de calcite et l'hydroxyde de magnésium prend beaucoup de temps pour précipiter (Kemmer,1984).

Tableau 14 : Décarbonation à chaud à la chaux sodée à 105 °C (Kemmer,1984).

Elément (mg CaCO₃/l)	Eau brute à 13°C	Après traitement
Calcium	175	15
Magnésium	100	2
Sodium	25	133
Bicarbonate	200	0
Carbonate	0	40
Sulfate	60	60
Chlorure	40	40

II-2-2 Elimination des éléments spécifiques par la chaux

A coté de son rôle primordial qui est la réduction de la dureté, le procédé de précipitation chimique à la chaux peut constituer un traitement d'affinage et d'élimination spécifique de certains éléments minéraux tels que les métaux et le fluor. Ce qui implique des essais en laboratoire afin de bien déterminer les réactions appropriées au procédé, le pH optimal et la température ambiante.

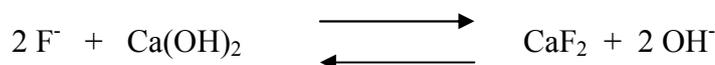
* La défluoruration par la chaux reste le seul moyen économique lorsqu'il s'agit d'eau faiblement ou moyennement chargée en fluor et contenant suffisamment de magnésium. Par ailleurs, en plus de la facilité de la mise en œuvre, ce procédé provoque en même temps une élimination partielle de dureté ainsi que la minéralisation totale (Tableau 15). Les seuls inconvénients de cette technique sont l'obtention d'une eau défluorée ayant un pH élevé qui nécessite une recarbonatation ultérieure, et les grands volumes de boues résultant de fortes doses de chaux utilisées (Youcef et Achour , 2001).

Tableau 15 : Evolution de la qualité des eaux après défluoruration (Youcef, 1998)

Nature d'eau	Eau de forage EDE-MEAO (Ouargla)		Eau de forage El-oued		Eau de forage Biskra	
	Eau brute	Eau traitée	Eau brute	Eau traitée	Eau brute	Eau traitée
Caractéristiques						
Dose de chaux (mg/l)	0	300	0	300	0	400
Fluor résiduel (mg/l)	1,99	0,4	2,81	0,87	3,25	0,91
Rendement (%)	0	97,90	0	69,04	0	72
PH	7,66	5,79	7,79	5,82	7,75	4,98
TH (°F)	104	93	142	138	80	62
TAC (°F)	7,9	2,8	8,5	2,3	15	-
SO₄²⁻ (mg/l)	683	-	817	833	475	700

L'élimination des fluorures se manifeste suivant deux mécanismes :

- L'introduction de chaux conduit à la réaction de précipitation des fluorures sous forme de CaF₂ (Youcef,1998) suivant la réaction :



- Pour les eaux chargées en magnésium, la défluoruration peut s'expliquer par l'adsorption du fluor sur la magnésie (Dégremont,1989 ; Mazounet et Mouchet,1984)

* L'adoucissement à la chaux peut également contribuer à l'élimination de la silice en utilisant généralement un procédé plus ou moins chaud. La silice est adsorbée sur la magnésie précipitée au cours de la réaction de précipitation à la chaux ou en utilisant la dolomite comme agent d'adoucissement. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3 (Kemmer,1984).

Figure 3 : Réduction de la teneur en silice dans la précipitation à la chaux (Kemmer,1984).

* L'extraction de fer peut être effectuée par l'adoucissement à la chaux en le précipitant sous formes d'hydroxydes. Lors de la précipitation du fer de l'eau, la première étape est d'oxyder le fer en le mettant sous forme ferrique. L'oxydation se fait le plus souvent par le chlore ou par le permanganate de potassium (Kemmer, 1984 ; Dégrémont,1989).

En plus des éléments précités, la précipitation à la chaux peut être efficace pour l'élimination des phosphates dans les égouts des municipalités, le manganèse dans les approvisionnement d'eau brute et différents métaux lourds qui peuvent exister dans les rejets industriels (Tableau 16) (Kemmer,1984 ; Sermejian et al,2002).

Tableau 16 : Rendements d'élimination des métaux lourds par précipitation à la chaux (Semerjian et al, 2002).

Métal	Rendement d'élimination (%)
Nickel	52.3
Chrome	87.3
Cuivre	70.8
Plomb	92.4
Cadmium	82.4
Zinc	80
Arsenic	63
Mercure	77.8

II-2-3 Elimination du cadmium par la chaux

La possibilité d'éliminer les métaux lourds et le cadmium en particulier par précipitation chimique à la chaux a fait l'objet de plusieurs études (Cousin,1980; Kemmer,1984 ; Degrémont,1989 ; USEPA,2001 ;Semerjian et al ;2002). Toutefois, cette élimination n'est effectuée que si le cadmium est à l'état d'ions et non de complexes. Le cadmium précipite sous forme d'hydroxydes ou encore d'hydrocarbonates dans une zone de pH variant entre 8,8 et 9,5 (Degrémont,1989).

Les résultats obtenus au cours du traitement à la chaux sont très satisfaisants et le rendement d'élimination peut atteindre 98% à pH compris entre 8,5 et 11,3 (Cousin,1980). L'USEPA indique une valeur optimale de pH voisine de 10. Du cadmium insoluble (carbonate et hydroxyde de cadmium) peut se former, ce qui nécessite ensuite une coagulation floculation et une filtration. Les volumes des sous produits sont très importants. Une étude (Semerjian et al,2002) a montré que la présence des ions magnésium Mg^{2+} favorise l'abaissement du cadmium par la précipitation chimique à la chaux surtout si 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 .

* Concernant la dépollution des effluents industriels d'ateliers de traitement de surface (galvanoplastie, électrophorèse, décapage, ...), elle nécessite la mise en œuvre de divers procédés (oxydation, neutralisation, floculation-décantation) puis le conditionnement éventuel des boues.

Après decyanuration et déchromatation, le pH de l'ensemble du rejet est ajusté dans une plage optimale correspondant à la zone d'insolubilisation des métaux en présence. Le pH auquel les meilleurs résultats sont obtenus se situe généralement entre 8 et 9. Cependant, le cadmium échappe à cette règle et il est pratiquement impossible de l'éliminer correctement en dehors d'une valeur de pH située entre 11 et 12. L'utilisation de la chaux est préférée à la soude du fait qu'elle assure une meilleure décantabilité des matières en suspension et la déshydratation des boues. De plus, la consommation de réactif alcalin étant très importante, la chaux présente l'avantage d'être moins onéreuse que la soude.(Girard et Le Doeuff,1982).

Lorsque des quantités de chaux supérieures à la stoechiométrie sont investies, des ions calcium apparaissent dans le surnageant, augmentant la conductivité électrique de l'eau. Le pH de l'eau peut être supérieur ou égal à 12,5. Ceci 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 5,70 $\mu g/l$ à 0,25 $\mu g/l$ (Masschelein, 1996).

II-3 Procédé par coagulation floculation

La coagulation floculation proprement dite est une technique qui sert à l'élimination des états dispersés. Cependant, elle peut devenir efficace vis à vis de l'abattement de certains éléments spécifiques à condition de se placer dans des conditions optimales souvent différentes de celles exigées pour l'élimination de la turbidité (Lefebvre,1990 ; Semmens et Ayers,1988).

Plusieurs études ont montré que l'élimination du cadmium peut être effectuée par la coagulation floculation en mettant en évidence que le pH et la dose du coagulant ont une grande influence sur les résultats obtenus.

II-3-1 Généralités sur la coagulation floculation

Les processus de coagulation et floculation sont employés pour clarifier l'eau en éliminant sa turbidité. Ils sont largement utilisés dans le domaine du traitement des eaux pour la simplicité de leurs mises en œuvre.

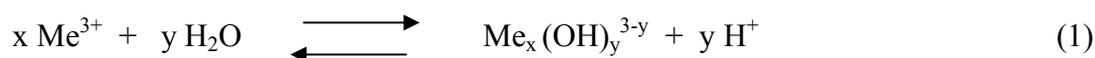
L'eau brute ou trouble contient toujours des matières en suspension, une partie de ces matières peut décanter rapidement. Par contre, l'autre partie peut prendre des mois pour précipiter. Les solides non décantables sont des colloïdes qui sont stables dans les eaux grâce aux charges négatives sur leurs surfaces. La coagulation est la déstabilisation de ces colloïdes en neutralisant les forces qui les gardent séparées. Celle-ci est caractérisée par l'introduction de coagulants chimiques et par l'énergie nécessaire au mélange. Une fois les colloïdes déstabilisés, ils ont tendance à s'agglomérer. La floculation est l'étape de la formation des floccs, elle est favorisée par un mélange lent qui amène les floccs à se réunir.

Les réactifs coagulants les plus utilisés sont les sels ferriques, les sels d'aluminium et les polyélectrolytes spécifiques (Kemmer,1984).

L'adjonction d'un sel de fer ou d'alun conduit à :

- Une acidification du milieu
- Une légère augmentation de la force ionique de milieu.
- La formation des polymères métalliques (produit d'hydrolyse de Al^{3+} ou de Fe^{3+})

D'une manière générale, les produits d'hydrolyse des sels ferriques ou d'alun s'écrivent ainsi :



A partir de l'équation (1), on constate que plus le pH augmente et plus le degré d'hydrolyse devient important.

L'hydrolyse du sulfate d'aluminium dans l'eau peut aboutir aux réactions suivantes, en fonction du pH :

* $\text{pH} < 4,5 \Rightarrow$ Les cations Al^{3+} prédominent (cas peu probable dans les eaux naturelles).



Les mécanismes de coagulation qui peuvent se produire sont (Kemmer,1984 ; Lefebvre,1990):

- Réactions des poly-cations solubles d'aluminium avec les composés à éliminer qui conduit à la neutralisation de charge (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$)
- Réaction d'adsorption des composés sur les précipités insolubles d'hydroxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

La mise en œuvre de la coagulation floculation est basée sur les essais de Jar test en laboratoire (Guesbaya, 1998).

II-3-2 Elimination d'éléments spécifiques par coagulation floculation au sulfate d'aluminium

En plus des objectifs classiques (clarification des eaux), la coagulation floculation peut être utilisée pour éliminer de nombreux éléments tels que les matières organiques, les métaux lourds et le fluor. Pour ce faire, des conditions bien précises doivent être prises en considération comme la nature et la dose du coagulant, le pH du milieu et la teneur initiale en élément à éliminer.

* L'abattement des matières organiques notamment les substances humiques s'avère d'une grande importance. Comme les ions minéraux, la matière organique peut réagir avec les sels d'aluminium et ces réactions conduisent à une élimination plus ou moins efficace de la matière organique. Cette élimination est influencée par différents paramètres tels que la nature du coagulant, le pH de l'eau à traiter et la teneur en matière organique surtout en substances humiques. Les rendements d'élimination varient entre 50 et 90 % (Rahni,1992; Guesbaya,1998). La composante minérale semble avoir un rôle promoteur sur l'élimination des substances humiques par coagulation floculation au sulfate d'aluminium car plus la minéralisation totale augmente plus les rendements d'élimination s'améliorent et le taux de coagulant diminue (Figure 4) (Guesbaya, 1998).

Figure 4 : Evolution du pourcentage d'élimination des substances humiques en eaux minéralisées (Guesbaya, 1998).

* La défluoruration des eaux peut être effectuée par la coagulation floculation au sulfate d'aluminium (Mazounie et Mouchet,1984 ; Lagaude et al,1988). Afin d'aboutir à de bons rendements par ce procédé, la zone de pH doit se situer entre 6 et 7,5. L'élimination du fluor est due à son adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium formé lors de la coagulation floculation. Il apparaît que les doses optimales du coagulant augmentent globalement avec la teneur initiale en fluor des eaux traitées (Youcef,1998).

* Différents métaux lourds peuvent être éliminés par coagulation floculation au chlorure ferrique. Lors de la précipitation de l'hydroxyde ferrique une coprécipitation de nombreux ions métalliques (Mn, Zn, Mo, Ni,Cd, As) peut se passer. Les rendements de cette coprécipitation varient entre 95 et 100% (Rodier,1984).

Il est à noter que le procédé de coagulation floculation intervient aussi dans la précipitation des eaux industrielles de fabrication et dans le traitement des eaux résiduaires urbaines ou industrielles (Degrémont, 1989).

II-3-3 Elimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium

La coagulation floculation semble être un procédé efficace pour la réduction des ions du cadmium à condition de prendre en compte les différents paramètres qui peuvent avoir une influence sur ce procédé comme le pH, la turbidité de l'eau à traiter et la dose du coagulant (Cousin,1980 ; OIE,2000). La coagulation au sulfate ferrique donne des rendements variant entre 10 et 90% (à pH supérieur à 8) (Figure5). Par contre, la coagulation au sulfate d'aluminium donne des résultats nettement moins bon qu'avec le sulfate ferrique comme le montre la figure 6 . Cependant, ce procédé peut être optimisé en utilisant des adjuvants comme la bentonite. Le rendement

d'élimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en présence de la bentonite peut atteindre jusqu'à 72 % alors qu'il ne dépasse pas 40 % en son absence (Cousin, 1980). Il apparaît que la coagulation floculation au sulfate d'aluminium est très efficace pour l'abattement de cadmium insoluble (carbonate et hydroxyde du cadmium) (USEPA,2001).

Figure 5 : Elimination des polluants minéraux par coagulation avec des sels de fer (Cousin,1980)

Figure 6 : Elimination des polluants minéraux par coagulation avec des sels de d'aluminium (Cousin,1980)

II-4 Méthodes diverses de séparation du cadmium

La chaux et le sulfate d'aluminium ne sont pas les seuls agents qui peuvent abaisser les teneurs en cadmium, il existe d'autres réactifs ou matériaux qui ont été testés dans l'espoir de sélectionner le meilleur agent capable de récupérer le maximum du cadmium. L'efficacité de chaque procédé dépend de caractéristiques de l'eau à traiter et son domaine d'application (destinée à l'alimentation, à l'irrigation).

II-4-1 Adsorption sur les argiles

Plusieurs études (Abdelouahab et al, 1987 ; Cousin, 1980; Serpaud et al, 1994) ont mis en évidence les avantages de l'adsorption pour l'élimination du cadmium en montrant que cette technique dépend de plusieurs facteurs comme le pH, la nature chimique des ions présents et la température.

* Abdelouahab et al (1987) en testant quatre argiles bentonitiques pour traiter des eaux résiduaires industrielles chargées en cadmium, ont remarqué que la fixation du cadmium sur ces argiles est conditionnée par leurs caractéristiques physico-chimiques. Les argiles à caractère montmorillonitique de type calcique peuvent ainsi adsorber jusqu'à 58,8 mg de cadmium par gramme d'argile. L'effet du pH a été étudié en observant que l'efficacité de fixation augmente pour une gamme de pH allant de 2 à 7 avec un maximum de 90% pour un pH de 7. Pour des valeurs de pH plus élevées, l'efficacité est nettement diminuée.

* Cousin (1980) a par ailleurs montré que la présence de matières humiques accroît considérablement l'adsorption du cadmium par les sédiments argileux car 50% du cadmium se trouve sous forme échangeable et 50% est sous forme de complexe de coordination. De plus, la présence d'aluminium et de calcium affecte l'adsorption du cadmium sur les argiles et il apparaît que cette dernière diminue quand les concentrations de ces deux ions augmentent.

* Afin de tester les capacités des argiles pour la rétention des ions du cadmium, une étude expérimentale (Serpaud et al, 1994) a été faite sur l'adsorption des métaux lourds Cu, Cd, Zn et Pb par les sédiments d'un cours d'eau pollué par des rejets industriels. Les résultats obtenus ont permis de confirmer l'importance de certains paramètres tels que le pH, la température et la masse de sédiments. Il est apparu qu'une augmentation de pH de 5 à 8 favorise l'adsorption du cadmium de 75 à 90%. Des expériences réalisées en absence de sédiment et avec une solution de 1 mg/l de cadmium révèlent qu'une précipitation chimique partielle n'est possible qu'à partir de pH=9. Ce

qui signifie que l'augmentation de pH provoque l'accroissement du nombre des sites et favorise la précipitation d'oxydes et d'hydroxydes. Par contre, la température semble jouer un rôle inhibiteur car l'accroissement de 10°C à 40°C conduit à une diminution de 85,5% à 64 % de cadmium adsorbé. Le pouvoir de rétention a été étudié suivant les modèles de Langmuir et Freundlich en observant que la capacité ultime d'adsorption peut atteindre 62,9 mg du cadmium par gramme de sédiment.

II-4-2 Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif est largement utilisé dans le domaine du traitement des eaux grâce à sa surface spécifique qui se situe généralement entre 500 et 1000 m²/g (Kemmer,1984).

* L'utilisation du charbon actif pour l'élimination du cadmium donne des résultats sensiblement différents selon le type de charbon utilisé. L'addition du charbon actif en poudre au moment de la floculation aboutit à des résultats peu satisfaisants. Par contre, l'élimination du cadmium peut atteindre 95% dans le cas où le charbon actif est employé en tant que lit filtrant (Cousin,1980).

* Gabaldon et al (1996) ont montré que la réduction des teneurs en cadmium par adsorption sur charbon actif dépend principalement du pH et du rapport molaire cadmium/charbon actif. Il apparaît que le meilleur rendement d'élimination peut aller de 64% à 68% pour une fraction molaire du cadmium égale à 10⁻⁴ M et une concentration de charbon actif de 6,7 g/l.

II-4-3 Echangeurs d'ions et procédés membranaires

Ce procédé est conçu essentiellement pour la déminéralisation des eaux, surtout dans l'industrie. L'élimination du cadmium par ce procédé pourrait se révéler d'une grande importance notamment au moyen de clinoptilolites et zéolites qui ont un caractère sélectif de l'échange. Il apparaît que le cadmium éliminé résulte de l'échange qui se passe entre les cations du cadmium et les cations de sodium ou de l'ammoniaque de la zéolite (Renaud et al, 1980). Les réactions d'échanges d'ions sont réversibles et sélectives et peuvent s'écrire comme suit :



Où R est le squelette de la résine. Ces réactions se font en milieu acide pH = 2 à 3 en utilisant de l'acide sulfurique. Les résines de types de sodium ou hydrogène sont les plus utilisées pour éliminer le cadmium (OIE,2000).

Les procédés à membranes ont connu un essor important passant du stade laboratoire au stade industriel. Ainsi, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et plus récemment la nanofiltration ont été appliquées à l'épuration d'effluents contenant des polluants minéraux.

* Dans le cas de l'ultrafiltration, cette étape de séparation doit être précédée de la complexation du cation métallique dissous par un polymère hydrosoluble (Benbrahim et al, 1998). Cependant, l'utilisation de ce procédé pour le traitement des eaux naturelles est limitée par la présence des ions calcium qui entrent en compétition avec le cadmium (Ennassef et al, 1989).

* Le procédé d'osmose inverse utilise des membranes semi-perméables qui peuvent fournir une eau de bonne qualité en éliminant les formes solubles de cadmium ou de mercure. Toutefois, les 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 (USEPA, 2001).

II-4-4 Biosorption

Les techniques conventionnelles de l'élimination du cadmium (Précipitation chimique à la chaux, coagulation floculation, adsorption, échangeurs d'ions) peuvent présenter quelques inconvénients comme le coût, la production de grands volumes de déchets et l'inadaptation aux normes de rejet ou aux débits. C'est pourquoi on a commencé depuis une vingtaine d'années à mettre en oeuvre des méthodes qui utilisent des microorganismes ayant l'aptitude de fixer des quantités importantes de cations métalliques telles que les bactéries, les algues, les champignons et les levures (Benguella et Benaissa, 2000). Divers matériaux biosorbants ont été testés dans le but de choisir le meilleur qui peut absorber et accumuler le cadmium.

* La chitine semble montrer une affinité vis à vis des ions du cadmium et ses isothermes suivent le modèle de Langmuir. La capacité ultime d'adsorption est de 15 mg/g (Benguella et Benaissa, 2000).

* Deux mousses aquatiques, *Frontinalis dalecarlica* et *Platyhypnidium riparivide*, ont été utilisées afin d'étudier leurs capacités d'accumulation et d'élimination du cadmium. Il apparaît que ces deux mousses présentent de grands pouvoirs d'accumulation du cadmium et que cette dernière est influencée par plusieurs facteurs tels que la concentration du cadmium, la dureté de l'eau, le temps d'exposition et de l'espèce de mousses. L'accumulation totale du cadmium est inversement proportionnelle à l'augmentation de la dureté (Gagnon et al, 1999).

* 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).

Il est à noter que l'accumulation et l'élimination du cadmium dans les bioindicateurs ne sont généralement pas des phénomènes linéaires (Gagnon et al, 1999). Les matériaux biosorbants ne sont pas efficaces pour les impuretés non biodégradables ou dans le cas où l'eau à traiter contient des substances toxiques pour le développement des micro-organismes (Semerjian et al,2002).

II-5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu présenter les différentes techniques qui peuvent servir à l'abattement des teneurs en cadmium dans les eaux. Tous les procédés décrits sont apparus comme ayant des efficacités variables mais dépendant fortement du pH de l'eau. Les procédés physico-chimiques les plus utilisés à l'échelle industrielle sont ceux liés à des phénomènes de précipitation par la chaux et les sels d'aluminium et d'adsorption sur différents matériaux poreux. Les procédés biologiques restent encore à l'état d'étude en laboratoire mais semblent toutefois prometteurs.

III- 1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons tenter d'étudier l'efficacité de la précipitation chimique à la chaux et au sulfate d'aluminium vis à vis l'abattement du cadmium dissous dans des eaux minéralisées. Nous observons également son incidence sur la qualité physico-chimique des eaux en fin de traitement.

Nos essais ont porté dans un premier temps sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées en cadmium afin de tester l'influence de calcium et de magnésium sur l'élimination du cadmium. Dans un second temps, nos essais ont concerné divers échantillons d'eaux minéralisées (eaux souterraines et eaux de surface) dans le but de faire apparaître l'effet de la matrice minérale sur la diminution du cadmium. Les principales caractéristiques physico-chimiques des eaux à traiter seront présentées dans ce chapitre. Un exemple d'application du procédé de précipitation chimique du cadmium sur une eau usée industrielle est également proposé.

III-2 Effet des sels

Avant d'étudier l'effet de la minéralisation totale sur l'élimination du cadmium par la chaux ou le sulfate d'aluminium, il nous a paru judicieux de tester le comportement de certains éléments minéraux tels que le calcium et le magnésium vis à vis du cadmium.

Pour ce faire, nous avons considéré une eau distillée contenant une teneur fixe en cadmium en présence de chaux ou de sulfate d'aluminium. Le traitement s'effectue par l'introduction de doses croissantes d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} sous forme de chlorure de calcium (CaCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$) ou chlorure de magnésium (MgCl_2 , $6\text{H}_2\text{O}$). Les conditions opératoires sont identiques à celles appliquées lors de l'étude sur solutions synthétiques dans le chapitre précédent

III-2-1 Effet des sels sur l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en eau distillée

Nos essais sont réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées en cadmium (20 mg/l) et contenant une dose de chaux égale à 40 mg/l. Puis, nous avons introduit des doses croissantes d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} variant de 20 à 600 mg/l. Pour chaque solution traitée, nous avons suivi la variation du cadmium résiduel ainsi que le pH

III-2-1-1 Résultats

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans les tableaux 14 et 15 en annexe ainsi que sur les figures 24 et 25. A partir de ces résultats, nous pouvons constater que l'ajout progressif des ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} conduit à la diminution du cadmium jusqu'à une teneur optimale de sel de 200 mg/l pour le calcium par contre elle ne dépasse pas 100 mg/l dans le cas de magnésium. Après ces deux valeurs, le cadmium résiduel réaugmente aussi bien pour le magnésium que le calcium. Les rendements d'élimination apparaissent comme importants pour les deux ions. Le pH a été également affecté par ce traitement. Il semble que le pH augmente avec l'accroissement de la dose des ions introduits (Ca^{2+} , Mg^{2+}) et le pH obtenu en fin de traitement dans le cas de calcium est supérieur à celui obtenu en présence de magnésium.

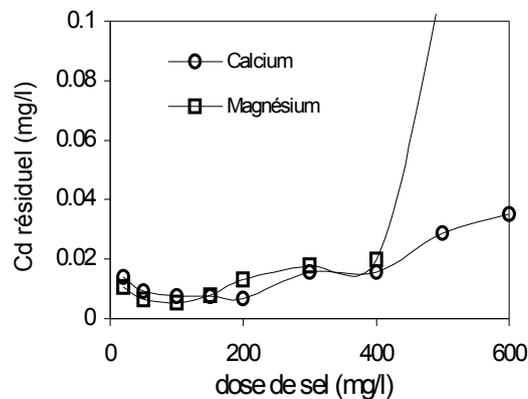


Figure 24 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose des sels en eau distillée, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 40 \text{ mg/l}$, $[\text{Cd}_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

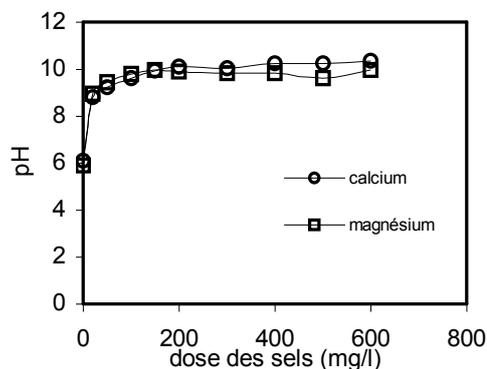


Figure 25 : Variation du pH en fonction de la dose des sels en présence sels en eau distillée, $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 40 \text{ mg/l}$, $[\text{Cd}_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

III-2-1-2 Discussion

L'amélioration du rendement d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en présence des ions Ca^{2+} peut s'expliquer par plusieurs phénomènes :

- Le cadmium peut être précipité sous forme d'hydroxyde ou de carbonate du fait que l'introduction excessive de calcium favorise l'augmentation du pH.
- Le cadmium peut aussi être adsorbé sur les carbonates de calcium (CaCO_3) précipités à pH variant entre 9,11 et 9,5.

L'augmentation du cadmium résiduel au-delà de la dose optimale de calcium (200 mg/l) est due probablement aux ions Ca^{2+} qui entrent en compétition avec le cadmium pour les sites d'adsorption. Dans le cas du magnésium et en plus des phénomènes précités, le cadmium peut être adsorbé sur la magnésite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) formée lors de l'ajout progressif des ions Mg^{2+} . Cela explique le fait que la teneur optimale de magnésium soit inférieure à celle du calcium. La diminution du rendement d'élimination peut s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption de l'hydroxyde de magnésium ou par la dissolution des précipités formés tels que les carbonates de cadmium.

III-2-2 Effet des sels sur l'élimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée

L'application de ce procédé a consisté à montrer l'effet des sels calciques et magnésiens sur l'abattement du cadmium. Pour une eau distillée contenant 20 mg/l du cadmium et 10 mg/l du sulfate d'aluminium, nous avons ajouté de doses croissantes d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} variant de 20 à 600 mg/l.

III-2-2-1 Résultats

Les tableaux 16 et 17 en annexe et les figures 26 et 27 montrent les résultats obtenus durant les essais. D'après ces résultats nous remarquons que les rendements obtenus en présence du magnésium sont importants et sont améliorés par rapport à ceux obtenus en eau distillée seule. L'ajout de doses croissantes de magnésium améliore les rendements d'élimination du cadmium de 74,05 % en eau distillée seule jusqu'à 81,52 % en présence du magnésium.

Par contre dans le cas de calcium, plus les doses de cet élément augmentent plus le rendement d'abattement décroît. Le pH semble subir une légère réduction avec l'accroissement des doses des sels minéraux introduits.

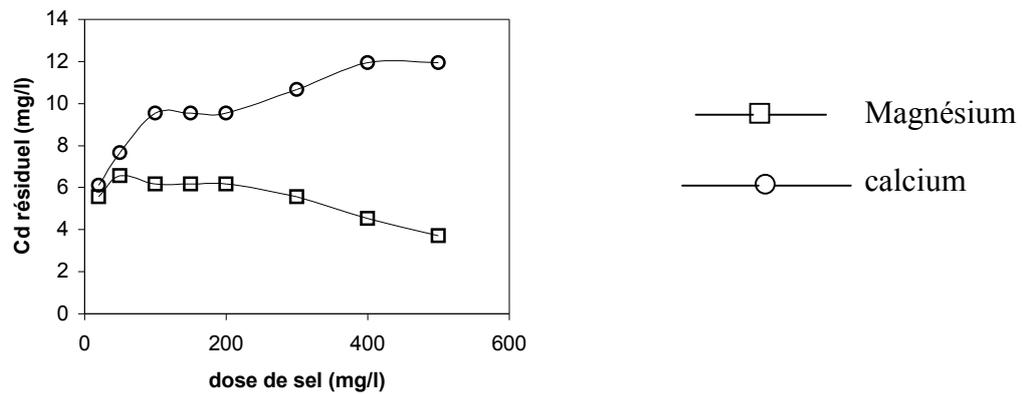


Figure 26 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose des sels en eau distillée, $[Al_2(SO_4)_3] = 10 \text{ mg/l}$, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

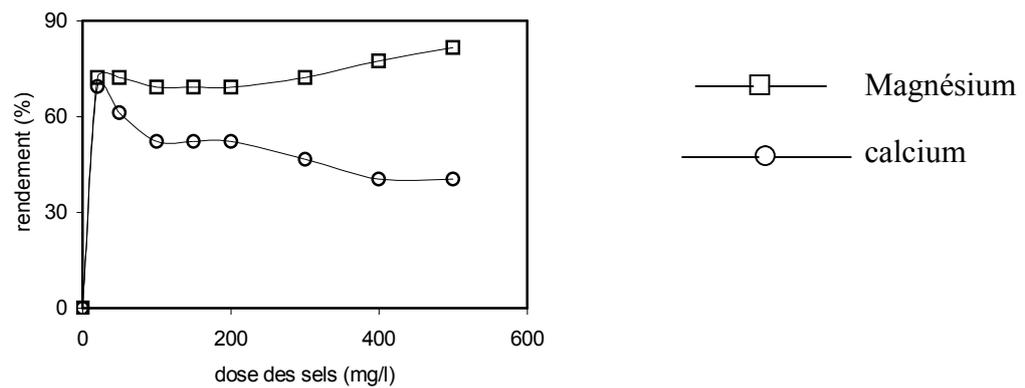


Figure 27 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose des sels en eau distillée, $[Al_2(SO_4)_3] = 10 \text{ mg/l}$, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

III-2-2-2 Discussion

L'application de ce procédé avec l'ajout de magnésium induit une amélioration de l'élimination du cadmium plus ou moins appréciable. L'amélioration peut être observée en prenant comme référence les résultats en eau distillée sans sels. Le rendement d'élimination du cadmium obtenu en eau distillée seule est égal 74,05% qui semble inférieur à celui obtenu en présence du magnésium (81,52 %). Cette amélioration peut s'expliquer par l'adsorption du cadmium sur les hydroxydes d'aluminium formés suite aux réactions d'hydrolyse. Concernant le calcium, il apparaît que sa présence joue un rôle inhibiteur pour l'abattement du cadmium car l'augmentation des doses de cet

élément conduit à une diminution remarquable de rendements d'élimination de 69,43 jusqu'à 40,32 %. Nous pouvons expliquer cette diminution en supposant qu'il y a eu compétition des ions Cd^{2+} et Ca^{2+} pour les sites d'adsorption de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

III-3 Élimination du cadmium en eaux naturelles minéralisées

Dans le but de faire apparaître l'impact de la composante minérale sur l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux ou au sulfate d'aluminium, nos essais ont concerné différentes eaux minéralisées (eaux souterraines, eaux de surface) enrichies par une teneur fixe en cadmium (20 mg/l) traitées par l'introduction des doses croissantes de chaux ou de sulfate d'aluminium. Puis, nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel ainsi que le pH des échantillons traités. Nous avons également évalué les valeurs de certains paramètres tels que le TH, TAC, calcium, magnésium, chlorures, Sulfates et potassium après traitement pour les eaux de foum El-Gherza afin d'avoir une idée sur l'incidence de la précipitation chimique à la chaux sur la qualité des eaux minéralisées. Les conditions opératoires sont identiques à celles appliquées lors de l'étude sur solutions synthétiques du précédent chapitre.

III-3-1 Caractéristiques des eaux minéralisées de dilution du cadmium

Les eaux minéralisées utilisées durant ce traitement regroupent les eaux souterraines qui peuvent être des eaux de source (eau d'Ifri) ou eaux de forage (eau de Sidi Khelil, eau Fontaine des gazelles ou eau d'El-Alia) destinées à l'alimentation en eau potable et les eaux de surface qui sont des eaux de barrages (barrage Fontaine des gazelles, barrage Foum El-Gherza) qui servent à l'irrigation des sols agricoles.

Avant d'aborder les essais d'élimination du cadmium, il est nécessaire de déterminer les principaux paramètres de qualité des eaux à traiter. Le tableau 28 présente les résultats d'analyse obtenus. D'après ces résultats, nous pouvons constater que les teneurs en cadmium des différentes eaux sont conformes aux normes de l'OMS à l'exception de l'eau de Foum El-Gherza. Cette constatation confirme les données bibliographiques (Cf Chapitre I) qui indiquaient que la présence du cadmium dans les eaux naturelles est à l'état de trace. Concernant les autres paramètres, nous remarquons que la conductivité passe d'une valeur moyenne (eau d'Ifri) à une valeur qui dépasse largement la norme (eau d'El- alia). Les fortes teneurs en calcium et magnésium reflètent une dureté importante supérieure dans tous les cas à 50 °F (à l'exception l'eai d'Ifri). Le TAC est très inférieur à la dureté totale (TH) ce qui traduit la présence d'une dureté permanente liée aux chlorures et aux sulfates.

III-3-2 Elimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en eaux minéralisées

L'objectif de nos essais est d'observer l'incidence de la minéralisation totale sur la réduction du cadmium par la chaux. Pour ce faire, nos essais ont été effectués sur des solutions minéralisées différentes (eaux souterraines, eaux de surface) contenant une teneur fixe en cadmium (20 mg/l) en ajoutant des doses croissantes de chaux comprises entre 10 et 600 mg/l. En fin de traitement, nous avons évalué le cadmium résiduel et le pH des échantillons traités. D'autres paramètres (TH, TAC, calcium, magnésium, chlorure, sulfate et potassium) ont été également évalués pour l'eau de barrage Foum El-Gherza.

III-3-2-1 Résultats

a) Eaux souterraines

Le suivi du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux a abouti aux résultats présentés sur le tableau 18 en annexe et la figure 28. Au vu de ces résultats, il apparaît que la précipitation chimique à la chaux semble très efficace pour l'élimination du cadmium de ces eaux en atteignant des rendements d'abattement importants et des teneurs résiduelles en cadmium inférieures aux normes. Nous remarquons également que la dose optimale de chaux correspondante à la meilleure élimination s'accroît avec l'augmentation de la minéralisation totale comme le montre le tableau 29.

Tableau 29 : Variation de la dose optimale de chaux en fonction de la conductivité des eaux souterraines

Eau souterraine	Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	Dose optimale de chaux (mg/l)
Eau fontaine des gazelles	725	200 mg/l < C < 250 mg/l
Eau Sidi Khelil	1330	400 mg/l < C < 600 mg/l
Eau d'El-Alia	4910	600 mg/l < C < 800 mg/l

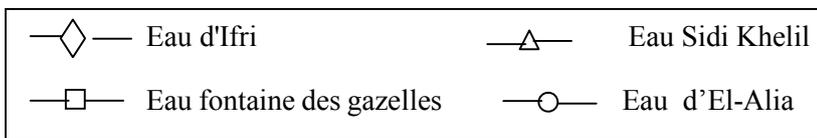
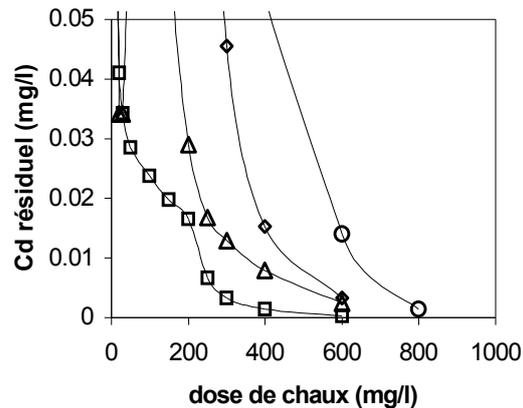


Figure 28 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux des eaux souterraines, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

b) eaux de surface

Les résultats obtenus durant ce traitement sont présentés dans le tableau 19 en annexe et sur les figures 29 et 30. D'après ces résultats, nous constatons que l'élimination du cadmium des eaux de surface par la précipitation chimique à la chaux donne de bons rendements et ne nécessite pas des doses importantes de chaux. La dose de chaux permettant d'atteindre une teneur en cadmium conforme aux normes varie entre 100 et 150 mg/l pour l'eau de Foum el-gherza et elle est entre 200 et 400 dans le cas de l'eau Fontaine des gazelles. Le pH augmente évidemment avec l'accroissement des doses de chaux et se situe entre 10 et 11. L'évolution des paramètres conductivité, TH, TAC, Ca^{2+} , Mg^{2+} de l'eau de Foum el gherza en fin de traitement est présenté sur le tableau 30.

La conductivité diminue en fonction de la dose de chaux puis réaugmente après passage par un minimum. Le TH et le TAC diminuent avec l'accroissement de la dose de chaux.

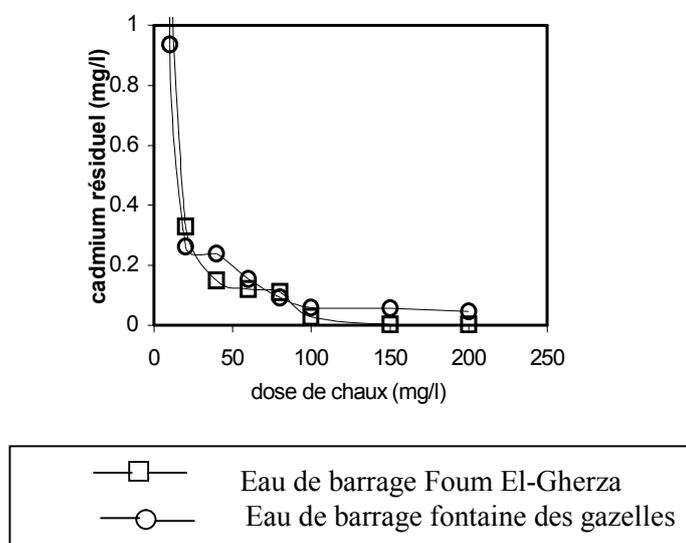


Figure 29 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux des eaux de surface, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

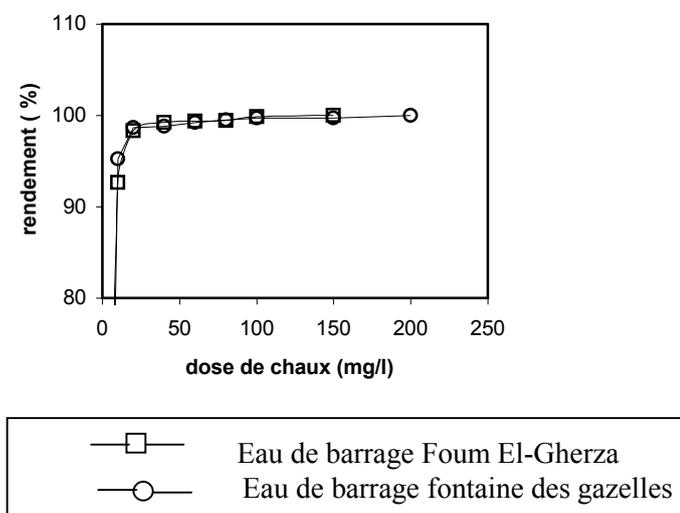


Figure 30 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de chaux des eaux minéralisées, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

III-3-2-2 Discussion

A partir des résultats obtenus pour les différentes eaux minéralisées, nous pouvons constater que les essais d'élimination du cadmium ont nécessité de fortes doses de chaux (100 à 800 mg/l) tout comme les solutions synthétiques traitées précédemment. L'accroissement des doses optimales de chaux en fonction de la minéralisation totale des eaux souterraines peut s'expliquer par la présence de plusieurs phénomènes qui entrent en compétition avec l'élimination du cadmium tels que la précipitation de calcium sous formes de carbonate ou de sulfate, la précipitation de l'hydroxyde de magnésium ou encore la précipitation de l'hydroxyde de fer si les ions de fer existent dans les eaux à traiter. C'est à dire que les ions OH^- libérés par l'ajout de chaux peuvent aussi réagir avec d'autres ions que Cd^{2+} . Cependant, les précipités formés peuvent contribuer à la diminution du cadmium en le fixant sur leur surface.

Dans le cas des eaux de surface, l'amélioration du rendement apportée par ce traitement est dûe probablement d'une part à la complexation du cadmium avec les matières organiques en particulier les substances humiques de ces eaux sous formes de complexes stables (Juste, 1995). Afin de mettre en évidence l'influence de la matière organique sur l'élimination du cadmium, nous avons traité une eau distillée dopée en cadmium (20 mg/l) et contenant 5 mg/l de substances humiques. Les résultats ont montré que la dose de chaux qui permet d'atteindre la teneur limite admissible en cadmium est de 40 mg/l (figure 31 et tableau 20 en annexe) par contre elle est égale à 200 mg/l dans le cas de l'eau distillée seule. Par ailleurs, le cadmium peut aussi être fixé par les matières en suspension (Blifert, 2001). De plus, le cadmium peut être retenu par les oxydes de fer formés lors de ce traitement.

Pour ce qui est de la variation de la dureté totale, nous pouvons expliquer sa diminution par la baisse de la concentration du calcium et de magnésium qui sont éliminés par formation des précipités peu solubles (CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$). L'ajout de chaux provoque une baisse de l'alcalinité de l'eau (dureté bicarbonatée liée aux Ca^{2+} et Mg^{2+}). Cependant, à des doses de chaux plus élevées, le TAC réaugmente du fait qu'on a dépassé la dose nécessaire pour réagir avec les carbonates de calcium et de magnésium.

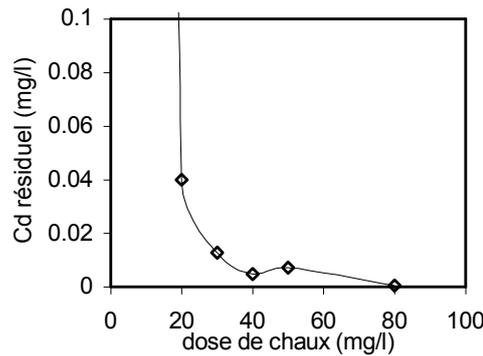


Figure 31 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux en eau distillée en présence des matières organiques. $[SH] = 5 \text{ mg/l}$, $[Cd_0] = 20 \text{ mg/l}$

III-3-3 Elimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en eaux minéralisées

Afin de montrer l'effet de la minéralisation totale sur l'abattement du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium, nos essais ont concerné deux types d'eaux minéralisées, eaux souterraines et eaux de surface enrichies par du cadmium dissous (20 mg/l). Le traitement s'effectue en ajoutant des doses croissantes de sulfate d'aluminium allant de 5 jusqu'à 80 mg/l. Pour évaluer l'efficacité du procédé, nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel, le pH ainsi que la variation d'autres paramètres de qualité des eaux traitées.

III-3-3-1 Résultats

a) eaux souterraines

Les résultats obtenus en fin de traitement sont présentés sur le tableau 21 en annexe et les figures 32 et 33. D'après ces résultats, nous constatons que la coagulation floculation au sulfate d'aluminium demeure un procédé peu efficace vis à vis l'abattement du cadmium parce que la teneur admissible n'est jamais atteinte. Cependant en comparant ces résultats à ceux obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée, il apparaît que la minéralisation totale contribue plus ou moins dans la réduction du cadmium car les rendements d'élimination semblent importants et dépassent pour toutes les eaux 69%. nous remarquons que les rendements d'élimination s'améliorent avec l'augmentation de la minéralisation totale comme le montre le tableau 31

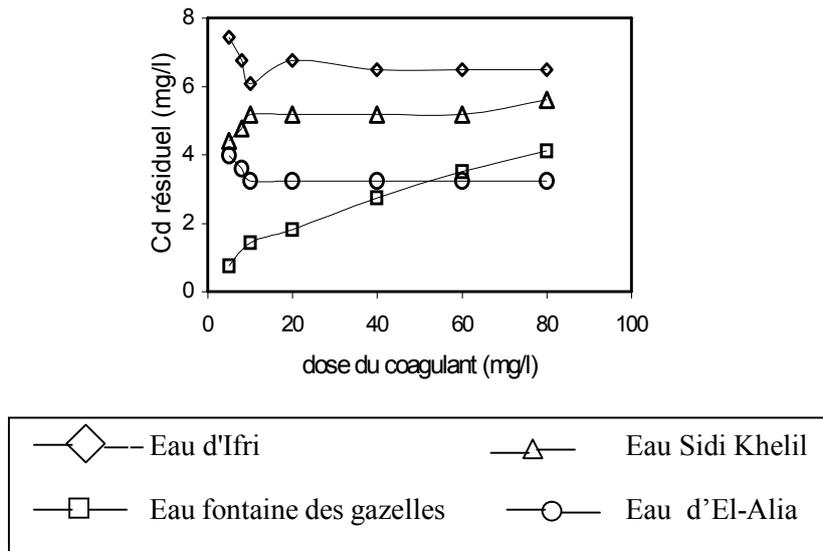


Figure 32 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux souterraines, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

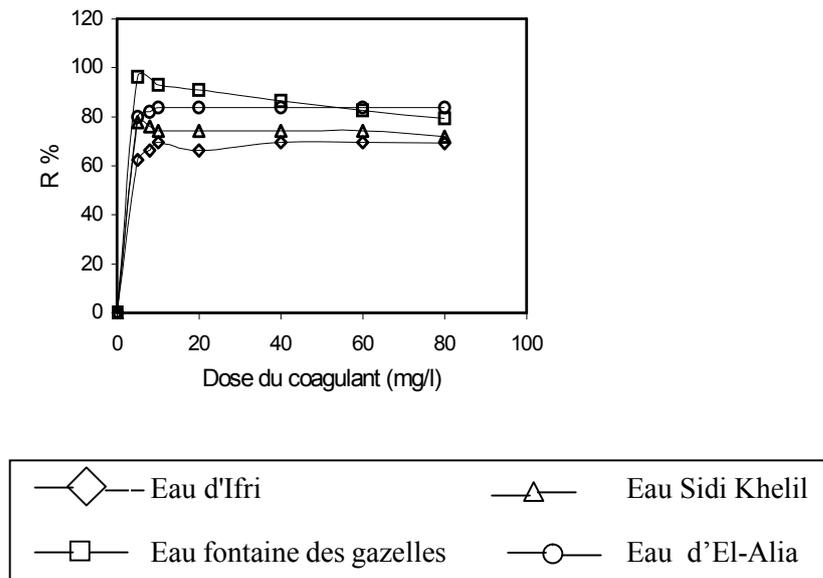


Figure 33 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux souterraines, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

Tableau 31 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la conductivité des eaux souterraines.

<i>Eau souterraine</i>	Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)	Rendement d'élimination du Cd (%), [Al ₂ (SO ₄) ₃] = 80 mg/l
Eau Ifri	550	69,5
Eau fontaine des gazelles	725	79,38
Eau Sidi Khelil	1330	72
Eau d'El-Alia	4910	83,78

b) Eaux de surface

Le tableau 22 en annexe et les figures 34 et 35 montrent les résultats obtenus durant les essais. Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que les rendements obtenus pour les eaux de surface sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas des eaux souterraines en particulier pour les eaux de Foum el-Gherza car les rendements dépassent 83%. Dans le cas de l'eau fontaines des gazelles, les rendements apparaissent moins importants et diminuent avec l'augmentation de la dose de coagulant.

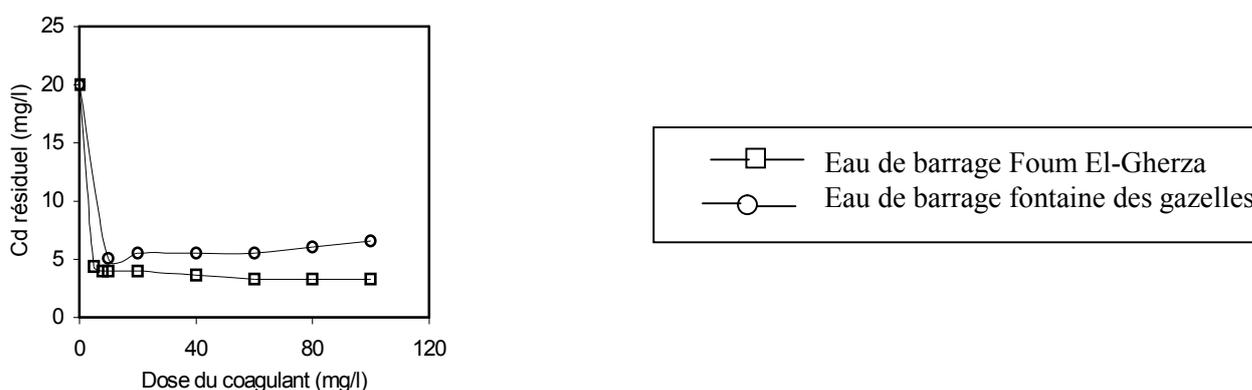


Figure 34 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux de surface, [Cd₀²⁺] = 20 mg/l.

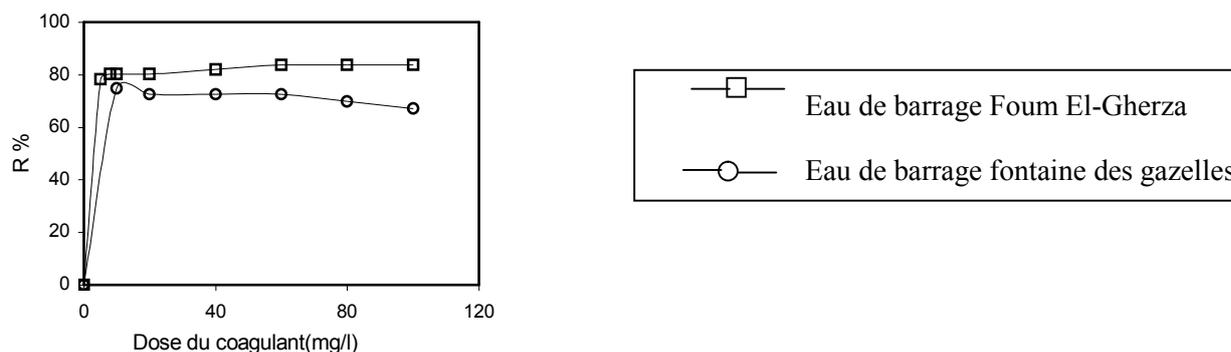


Figure 35 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de sulfate d'aluminium des eaux de surface, $[Cd_0^{2+}] = 20 \text{ mg/l}$.

III-3-2 Discussion

L'élimination du cadmium par coagulation floculation en eaux naturelles minéralisées donne des résultats plus ou moins supérieures à ceux obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée, cela peut s'expliquer par la stabilité du pH entre 6,5 et 7,5. Dans cet intervalle, suite à la réaction d'hydrolyse de sulfate d'aluminium la forme prédominante est l'hydroxyde d'aluminium qui adsorbe le cadmium. Pour les eaux souterraines, l'accroissement du rendement d'élimination en fonction de la minéralisation totale peut s'expliquer par la précipitation de certains composés qui contribuent à la rétention du cadmium ou l'aider à précipiter (phénomènes de co-précipitation).

Dans le cas des eaux de surface, la réduction du cadmium est supérieure à celle obtenue pour les eaux souterraines, ceci peut être expliquée par la complexation du cadmium avec les matières organiques ou la rétention du cadmium par les matières en suspension tout comme lors du traitement par la chaux. Vu les caractéristiques physico-chimiques des eaux de surfaces utilisées (Cf tableau 28), il apparaît qu'elles sont moyennement turbides et contiennent des matières organiques. La coagulation floculation au sulfate d'aluminium des eaux brutes de barrage Foum El-gherza a montré que la dose optimale de coagulant nécessaire pour l'élimination de la turbidité est égale à 30 mg/l. Par contre, la diminution des matières organiques exige une dose de sulfate d'aluminium plus importante égale à 70 mg/l (Rezég, 2004). Ce qui explique par la suite que la réduction du cadmium nécessite des doses de coagulant supérieures à 70 mg/l. Afin de mettre en évidence la contribution des matières organiques dans l'abattement du cadmium, nous avons traité une eau distillée enrichie par 20 mg/l du cadmium et contenant 5 mg/l des substances humiques par des doses croissantes de sulfate d'aluminium. Les résultats obtenus pour les faibles doses de coagulant semblant très proches de ceux obtenus en eau distillée seule (figure 36 et tableau 23 en annexe). Cependant, nous notons

une nette détérioration des rendements lorsque les doses de sulfate d'aluminium dépassent 40 mg/l. Le coagulant pourrait préférentiellement se complexer aux substances humiques.

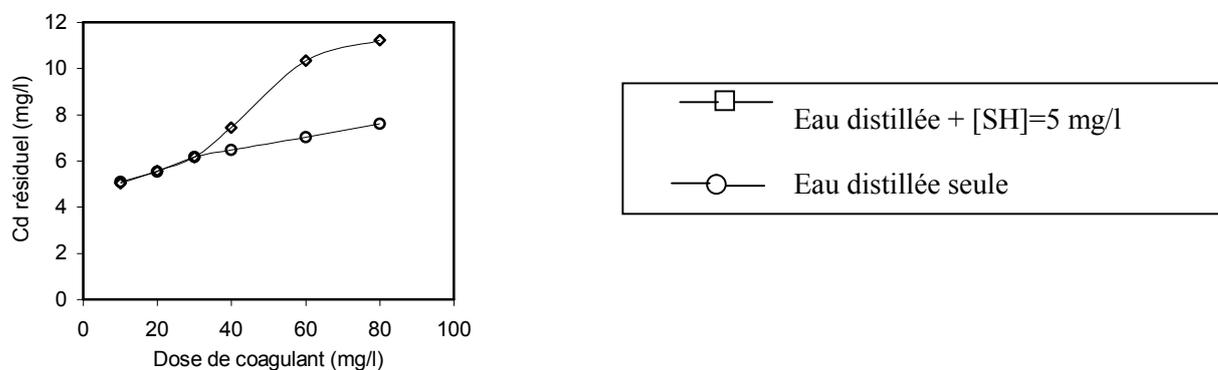


Figure 36: Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de sulfate d'aluminium en eau distillée, $[Cd_0] = 20 \text{ mg/l}$

III-4 Élimination du cadmium d'une eau industrielle par précipitation

chimique à la chaux

Dans le but de tester l'efficacité de l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux pour des eaux industrielles chargées naturellement en cadmium, nous avons considéré une eau usée industrielle (ASMIDAL) de la ville d'Annaba contenant 15,8 mg/l de cadmium puis nous avons introduit des doses croissantes de chaux variant entre 10 et 300 mg/l. En fin de traitement, nous avons suivi l'évolution du cadmium résiduel ainsi que le pH des échantillons traités.

III-4-1 Résultats

a) Caractéristiques physico-chimiques de l'eau usée industrielle ASMIDAL

Avant d'entamer le traitement de l'eau usée industrielle ASMIDAL, nous avons procédé à la détermination des principaux paramètres de sa qualité en commençant par l'analyse du cadmium. Le tableau 33 regroupe les résultats d'analyse obtenus. D'après ces résultats, nous pouvons constater que la teneur en cadmium est supérieure à la norme de l'OMS ainsi qu'à la norme de rejet (Cf chapitre I de la partie bibliographique). Concernant les caractéristiques physico-chimiques, nous remarquons que le pH est très acide et que la conductivité est très grande car ce rejet contient différents éléments minéraux.

Tableau 33 : Caractéristiques physico-chimique de l'eau usée industrielle (ASMIDAL) de Annaba

Paramètres	Valeur
T °C	15
PH	2,15
Conductivité (ms/cm)	70,5
TH (°F)	1360
Ca ²⁺ (mg/l)	640
Mg ²⁺ (mg/l)	2880
TAC (°F)	3550
Cl ⁻ (mg/l)	0
K ⁺ (mg/l)	4050
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	60
Cadmium (mg/l)	15,8

b) Essais d'élimination du cadmium

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau 24 en annexe ainsi que sur les figures 37 et 38. A partir de ces résultats, nous constatons que le traitement par la chaux donne des rendements satisfaisants même pour des eaux industrielles qui peuvent contenir toutes sortes des éléments organiques ou minéraux. Nous remarquons que la teneur recommandée par l'OMS n'est pas atteinte ce qui implique que le traitement d'élimination du cadmium exige une dose de chaux supérieure à 300 mg/l pour permettre d'aboutir à la teneur voulue. Les pH final reste encore très bas compte tenu du pH très acide de l'eau brute (Cf tableau 33).

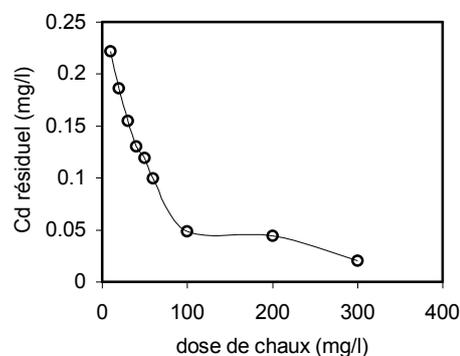


Figure 37 : Variation du cadmium résiduel en fonction de la dose de chaux des eaux industrielles (ASMIDAL).

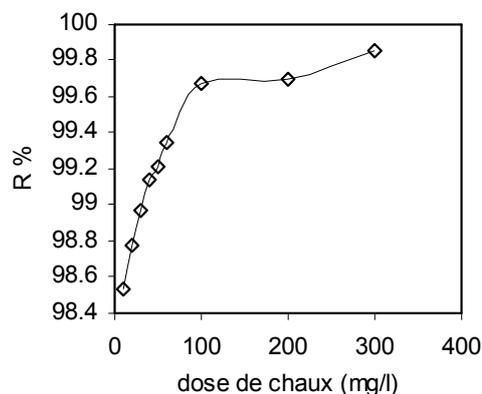


Figure 38 : Variation du rendement d'élimination du cadmium en fonction de la dose de chaux des eaux industrielles (ASMIDAL)

III-4-2 Discussion

La précipitation chimique à la chaux semble un procédé efficace pour l'élimination du cadmium même pour des eaux usées industrielles. Cependant, ces eaux exigent des doses de chaux très importantes qui dépassent 300 mg/l afin d'augmenter le pH à des valeurs qui favorisent la précipitation des hydroxydes du cadmium. D'autres mécanismes peuvent être présents durant ce traitement tels que la complexation du cadmium avec certains composés minéraux ou organiques contenus dans ce type d'eau.

III-5 Conclusion

Au vu des résultats obtenus au cours de ce chapitre, nous pouvons conclure que les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} contribuent dans l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux. Cependant, des teneurs exagérées de ces ions peuvent gêner le traitement. Dans le cas du sulfate d'aluminium, les ions Mg^{2+} jouent un rôle promoteur dans la réduction du cadmium contrairement aux ions Ca^{2+} qui inhibent l'abattement des ions Cd^{2+} .

Après avoir soumis différentes eaux naturelles minéralisées dopées par le cadmium à la précipitation chimique à la chaux et au sulfate d'aluminium, nous avons pu conclure que :

- Dans le cas des eaux souterraines, la chaux semble très efficace pour l'élimination du cadmium et donne des rendements d'abattement très importants. Cependant, les doses de chaux nécessaires à l'élimination voulue sont étroitement liées à la minéralisation totale de ces eaux.

La réduction du cadmium par le biais de sulfate d'aluminium demeure peu efficace malgré que la minéralisation des eaux utilisées contribue d'une façon limitée dans ce traitement.

- Pour les eaux de surface, il apparaît que le cadmium est mieux éliminé par la chaux que par le sulfate d'aluminium en raison de la présence des matières organiques qui participent à l'élimination du cadmium en se complexant avec ce dernier. De même, la présence de matières en suspension peut contribuer à la fixation du cadmium.

Le dernier essai a considéré une eau usée industrielle contenant naturellement du cadmium. Nous avons traité cette eau par la chaux et nous avons constaté que les résultats de ce traitement sont très satisfaisants.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre étude a été d'étudier les possibilités d'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Notre travail a comporté une étude bibliographique et une étude expérimentale. Durant la synthèse bibliographique, nous avons tenté de donner un aperçu global sur les propriétés du cadmium, son origine, sa présence dans l'environnement, sa toxicité envers les êtres humains ainsi que les normes requises concernant les teneurs admissibles du cadmium dans les différents types d'eaux. Puis, nous avons présenté les différentes techniques de détoxification telles que la précipitation chimique à la chaux, la coagulation-floculation aux sels d'aluminium, l'adsorption, l'échangeur d'ions, les procédés à membrane ainsi que les procédés biologiques.

L'étude expérimentale a été subdivisée en trois chapitres. Le premier a consisté à décrire le mode opératoire des essais d'élimination du cadmium des eaux. Le deuxième chapitre a été consacré aux essais sur des solutions synthétiques d'eau distillée afin de tester l'effet de la dose du coagulant (chaux ou sulfate d'aluminium), la teneur initiale en cadmium ainsi que celui du pH sur l'élimination du cadmium par la précipitation chimique à la chaux et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Au cours du dernier chapitre, nous avons tenté d'étudier l'effet de procédés choisis vis à vis de l'abattement du cadmium dissous dans des eaux minéralisées.

Les essais effectués en solutions synthétiques d'eau distillée ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux semble très efficace et donne des teneurs résiduelles en cadmium conformes aux normes.
- Les rendements d'élimination sont importants et s'accroissent en fonction de la dose de chaux introduite.
- Les pH optima de précipitation sont voisins de 12 et sont supérieurs aux pH théoriques.
- La teneur initiale en cadmium influe sur ce procédé et augmente la dose optimale de chaux qui donne le meilleur abattement.
- Contrairement à la précipitation chimique à la chaux, la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium donne des résultats peu importants et le pH joue un rôle primordial dans ce procédé.
- L'utilisation des adjuvants de floculation tels que la chaux, la bentonite de Mostaghanem et celle de Maghnia peut élever les rendements d'élimination du cadmium par le sulfate d'aluminium.

Les résultats obtenus aux cours des essais effectués en eaux minéralisées sont résumés de la manière suivante :

- La présence des ions de calcium et de magnésium en eau distillée dopée par le cadmium semble avoir un effet promoteur dans l'élimination du cadmium par précipitation la chaux. Cependant, les rendements peuvent diminuer lorsque les teneurs sont importantes en ions Mg^{+2} et surtout Ca^{+2} .
- Dans le cas de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, les ions Mg^{+2} donnent des résultats satisfaisants contrairement aux ions Ca^{+2} qui inhibent l'abattement du cadmium et se complexent à l'aluminium compétitivement au cadmium.
- L'application de la précipitation à la chaux sur différentes eaux souterraines améliore les rendements d'abattement du cadmium. Toutefois, les doses de chaux nécessaires à l'élimination voulue sont étroitement liées à la minéralisation totale de ces eaux.
- La réduction du cadmium par le biais de sulfate d'aluminium demeure peu efficace.
- Concernant les eaux de surface, le cadmium est mieux éliminé par la chaux que par le sulfate d'aluminium. Les doses de chaux sont inférieures à celles observées en solutions synthétiques d'eau distillée. L'eau de surface est un milieu complexe avec de nombreux composés minéraux et organiques dissous ou en suspension qui peuvent interagir avec les agents précipitants et le cadmium.
- Un essai d'élimination du cadmium d'une eau usée industrielle par la chaux est effectué en présentant des rendements d'élimination non négligeables.

Les principaux mécanismes d'élimination du cadmium seraient la précipitation du cadmium sous forme d'hydroxyde par élévation du pH ainsi que l'adsorption du métal sur les précipités formés tels que $Al(OH)_3$ ou $CaCO_3$, voire même $Mg(OH)_2$.

Au vu de tout ceci, nous pouvons donc confirmer que la précipitation chimique à la chaux est un procédé très efficace et économique pour l'élimination du cadmium pour les différents types d'eaux polluées par le cadmium. Bien que l'abattement du cadmium par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium seul apparaît comme peu utile, il serait judicieux d'employer des adjuvants de floculation ou d'ajuster le pH afin d'aboutir aux résultats voulus.

I-1 Introduction

Dans le présent chapitre nous allons décrire le mode opératoire des essais d'extraction du cadmium des eaux en présentant les réactifs utilisés, les adjuvants qui peuvent entrer en jeu ainsi que les méthodes d'analyse des paramètres physico-chimiques. Le dosage du Cadmium sera plus largement détaillé du fait que c'est la concentration résiduelle de cet élément qui va déterminer l'efficacité du procédé de traitement.

I-2 Préparation des solutions

I-2-1 Solutions de cadmium

La solution mère de cadmium (1 g/l en Cd^{2+}) a été préparée en faisant dissoudre 1,63 g de chlorure de cadmium (CdCl_2) (Aldrich) dans un litre d'eau distillée ou d'eaux minéralisées. Cette solution a été utilisée dans la préparation des solutions étalons de cadmium servant à étalonner l'électrode spécifique au cadmium ainsi que lors des essais en solutions synthétiques d'eau distillée ou eaux minéralisées.

L'eau distillée utilisée durant nos essais en laboratoire possède un pH variant entre 6,27 et 7,4 et une conductivité comprise entre 5 et 25 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Afin d'observer l'effet de la minéralisation sur l'élimination de cadmium, nous avons utilisé comme milieux de dilution du cadmium plusieurs eaux minéralisées (eaux souterraines et eaux de surface). Les eaux souterraines sont des eaux de sources ou de forages (Ifri, Fontaine des Gazelles, Sidi khelil et El-Alia). Les eaux de surface sont des eaux des barrages Foum El Gherza et Fontaine des Gazelles de la région de Biskra.

I-2-2 Solution de chaux

La solution mère de chaux est préparée sous forme de lait de chaux en faisant dissoudre 10 g de chaux dans un litre d'eau distillée. Cette suspension doit être constamment agitée afin d'éviter toute décantation. L'agitation a été réalisée avec un agitateur magnétique (Fisher band 10 510). La chaux utilisée durant le traitement était la chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à 95 % de pureté.

I-2-3 Solution de sulfate d'aluminium

Pour préparer la solution mère de sulfate d'aluminium, nous avons dilué 10 g de sulfate d'aluminium en poudre ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau distillée. Cette solution est utilisée comme coagulant lors du traitement par coagulation floculation.

I-2-4 Adjuvants utilisés

Afin d'améliorer l'abatement de cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium, nous avons utilisé deux types de bentonites argileuses bentonite de Mostaghanem et celle de Maghnia qui ont les caractéristiques présentées sur les tableaux 17 et 18.

Tableau 17 : Propriétés physico-chimiques des bentonites (Bendjama, 1982 ; Seghaïri,1998)

	Surface spécifique (m ² /g)	Capacité d'échange méq/100 g	pH	Poids spécifique (g/cm ³)
Bentonite de Maghnia	80	95	6,2	2,645
Bentonite de Mostaghanem	65	72	9,1	2,714

Tableau 18 : Cations échangeables des bentonites (Bendjama, 1982 ; Seghaïri,1998).

	Cations échangeables (méq/100 g)			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Bentonite de Maghnia	30,6	12,8	36,2	9,5
Bentonite de Mostaghanem	46,7	8,1	7,8	6

Les bentonites utilisées ont été introduites sous formes de poudre à des doses préalablement pesées.

I-3 Méthodes de dosage

Les paramètres physico-chimiques des solutions (brutes ou après traitement) ont été déterminés suivant les méthodes d'analyse décrites par Rodier (1984) ou Tardat et Beaudry (1984) ou par les catalogues de l'appareil utilisé.

I-3-1 Dosage du cadmium

Pour le dosage du cadmium, différentes techniques ont prouvé leur efficacité telles que la polarographie, la chromatographie, la méthode colorimétrique ainsi que la spectrométrie d'absorption atomique (limite de détection de 0,001 à 0,2 µg/l) (Rodier,1984 ; LCPE,1994). Cependant, la méthode potentiométrique utilisée pour la détermination de la teneur en cadmium au cours de nos essais, semble intéressante et peut se substituer aux techniques précitées. L'utilisation des électrodes spécifiques n'a cessé de croître depuis les premières publications de Frank et Ross en 1966 (Mokhnache et Messadi,1992). L'électrode utilisée est conçue pour détecter et déterminer les ions cadmium (Cd^{2+}) de solutions aqueuses et peut être utilisée en laboratoire ou sur terrain. Durant nos essais, la détermination des teneurs en cadmium a nécessité l'utilisation de l'appareillage suivant :

- Electrode de référence d'AgCl (Elit 001, 56113).
- Electrode spécifique de cadmium (Elit 8241 Cd^{2+} 55670).
- Agitateur magnétique de type Fisher Band 10510
- Support complet (9203)
- pH mètre-potentiomètre (ref Elit 202 ISE)

I-3-1-1 Principe de l'électrode spécifique aux ions de cadmium

L'électrode spécifique aux ions du cadmium comporte une membrane solide constituée d'un mélange de sulfure du cadmium (CdS) et sulfure d'argent (Ag_2S) (Mokhnache et Messadi,1992). La mise en contact de l'électrode avec une solution contenant des ions du cadmium développe une différence de potentiel donné par l'équation suivante :

$$E = E_0 + \frac{2,3 RT}{n F} \log a_{\text{Cd}}$$

E : potentiel mesuré à l'électrode.

E_0 : Potentiel standard de l'électrode qui dépend de son élément interne de référence, de sa solution interne de remplissage et de l'électrode de référence à laquelle elle est associée.

T : représente la température absolue en degrés Kelvin

R : la constante des gaz parfaits

n : charge ionique

F : la constante de Faraday.

a_{Cd} : activité des ions Cd^{2+} en solution. L'activité est reliée à la concentration par la relation suivante : $a_{Cd} = \alpha C$

α : coefficient d'activité.

C : concentration des ions Cd^{2+} .

Le potentiel E est une fonction linéaire de $\log [Cd^{2+}]$ à condition de maintenir constante la force ionique de la solution considérée et cela peut être réalisée par addition d'un électrolyte fort en quantité suffisante (solution TISAB).

I-3-1-2 Solution TISAB

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé la solution commerciale TISAB de KNO_3 prête à l'emploi à un volume de 1 ml pour 50 ml d'échantillon. L'utilisation de la solution TISAB permet d'éliminer les interférences qui peuvent fausser les résultats.

La présence des ions Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , S^{2-} , I^- , peut interférer et masquer les ions de cadmium. Des concentrations élevées en Pb^{2+} et Fe^{3+} peuvent endommager la membrane surtout en milieu acide. La solution TISAB contient un agent qui complexe préférentiellement ces ions (Mokhnache et Messadi, 1992). Les ions OH^- à un pH supérieur à 8 peuvent former des complexes avec l'ion Cd^{2+} , la solution TISAB est donc préparée pour avoir un pH entre 5 et 5,5.

I-3-1-3 Préparation des solutions à analyser

Les solutions étalons ayant des concentrations en cadmium variant entre 0,001 et 50 mg/l, sont préparées à partir de la solution mère (100 mg/l de Cd^{2+}). La solution TISAB est introduite à ces étalons avec un rapport de 0,02, soit 1 ml de la solution TISAB pour 50 ml de la solution étalon. La même procédure est effectuée pour les échantillons.

Les flacons utilisés pour la conservation des solutions étalons ainsi que les béchers où nous conservons les échantillons à analyser sont en matière plastique pour éviter les phénomènes d'adsorption des ions du cadmium par le verre.

I-3-1-4 Traçage de la courbe d'étalonnage

La méthode potentiométrique utilisée lors de dosage du cadmium nécessite tout d'abord d'établir un étalonnage de l'électrode spécifique. Pour ce faire, nous avons mesuré le potentiel (lu sur le pH mètre-potentiomètre) pour les solutions étalons (de 0,004 à 50 mg/l) en Cd^{2+} . Il est imposé de répéter cette opération avant chaque série d'essais. Nous présentons, à titre d'exemple la droite d'étalonnage de la figure 7.

En utilisant la méthode des moindres carrés, la droite obtenue a pour équation :

$$E(\text{mV}) = 11,777 \text{ Log } C - 191,33$$

E : potentiel (mV)

C : concentration du cadmium (mg/l)

Avec un coefficient de corrélation $R = 0,9952$. Cette droite est représentée par la figure 7.

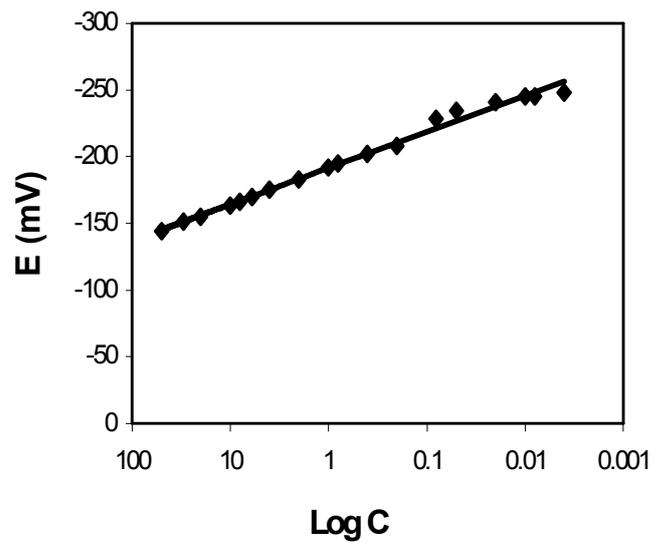


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de l'électrode du cadmium.

I-3-1-5 Précision de la méthode

Toute mesure expérimentale possède une certaine erreur due aux instruments, à l'opérateur ou à la méthode elle-même. Afin d'estimer l'incertitude sur la détermination de la teneur en cadmium d'un échantillon d'eau par la méthode potentiométrique, nous avons recours au traitement statistique qui consiste à calculer la moyenne \bar{X} et l'écart type σ (Tardat et Beaudry, 1984)

Nous avons pris une solution contenant du cadmium à une concentration de 4 mg/l. Nous avons analysé cette solution huit fois. Les valeurs du potentiel sont représentées sur le tableau 19.

Tableau 19 : Potentiels mesurés pour une concentration de 4 mg/l de cadmium.

N° de l'essai	1	2	3	4	5	6	7	8
Potentiel E(mv)	-172	-168	-169	-169	-168	-168	-168	-168

La moyenne \bar{X} et l'écart type σ se calcule comme suit :

$$\bar{X} = \sum x_i / n = -168,75 \text{ mV}$$

x_i : potentiel mesuré pendant chaque essai

n : nombre des essais.

$$\sigma = \left(\sum (x_i - \bar{X})^2 / (n - 1) \right)^{1/2} = 1,38873$$

Pour un nombre limité de mesures, l'intervalle de confiance, avec une probabilité de 95%, peut s'exprimer ainsi :

$$x_i \pm t\sigma / (n)^{1/2}$$

t : limite de confiance choisie

La valeur de t est obtenue de la table 't' d'après Fisher . Ainsi pour $n = 8$, $t_{95\%} = 2,36$ (Tardat,1984)

$$\Delta X = t_{95\%} * \sigma / (n)^{1/2} = 0,82 \text{ mV}$$

$$x_i - 0.82 < x_i < x_i + 0.82$$

I-3-2 Dosage des paramètres de qualité des eaux

I-3-2-1 Température

Elle a été mesurée par un thermomètre.

I-3-2-2 pH

Lors de nos essais, nous avons utilisé un pH mètre digital (OP 211/1) sur lequel nous avons branché une électrode combinée, sensible au pH (HPT/378987). Ce pH mètre dispose d'une gamme de réglage de température comprise entre 10 °C et 60 °C.

I-3-2-3 Conductivité

Le conductivimètre utilisé (WTW LF 315) permet de donner rapidement la conductivité de l'échantillon. Les lectures sont données à 25 °C et exprimées en ms/cm ou $\mu\text{s/cm}$.

I-3-2-4 Dureté totale

La dureté totale des solutions est déterminée par titrage avec l'acide éthylène- diamine- tétracétique (EDTA) qui complexe de nombreux métaux notamment Ca^{2+} et Mg^{2+} . Ce titrage se passe en présence du noir d'eriochrome T comme indicateur et en milieu tamponné entre 9,5 et 10 (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-5 Dosage du calcium et du magnésium

La mesure du calcium est déterminée par complexométrie de l'échantillon par l'EDTA à pH élevé afin de précipiter le magnésium en éliminant son intervention en présence d'un indicateur coloré (Murexide). La dureté magnésienne est calculée par différence entre la dureté totale et la dureté calcique (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-6 L'alcalinité

L'alcalinité se mesure par neutralisation d'un certain volume d'eau par une solution diluée d'un acide (acide sulfurique) en présence d'un indicateur coloré méthylorange pour la détermination du TAC et phénolphtaleïne pour TA (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-7 Dosage de chlorures

Le dosage de chlorures est déterminé par la méthode de Mohr, basée sur le titrage de l'échantillon pour une solution de AgNO_3 , en présence de chromate de potassium comme indicateur jusqu'au changement de coloration et la précipitation de Cl^- sous forme de AgCl (Tardat et Beaudry, 1984).

I-3-2-8 Dosage des sulfates et du potassium

La mesure du sulfate et du potassium est déterminée par la méthode colorimétrique grâce à un photomètre Palintest.

I-4 Description des essais

Durant notre étude expérimentale, l'élimination du cadmium est réalisée par la précipitation chimique à la chaux et la coagulation floculation au sulfate d'aluminium. Ces deux procédés ont été mis en œuvre grâce à un flocculateur de laboratoire (flocculateur 11198 Fisher bioblock scientific). Ce flocculateur possède six agitateurs à deux pales qui tournent de 10 à 200 tr/min et permet de réaliser simultanément 6 essais dans des béchers en plastique de 500 ml.

Concernant les conditions optimales d'agitation, nous avons adopté pour les deux procédés les conditions conventionnelles de Jar test (Degrémont, 1989) comme suit :

- Etape d'agitation rapide qui dure 3 minutes à une vitesse de 200 tr/min.
- Etape d'agitation lente pour une durée de 17 min à une vitesse de 60 tr/min .
- Etape de décantation pendant 30 minutes.

Après décantation, nous avons siphonné 25 ml de l'eau surnageante afin de mesurer le cadmium résiduel. De plus, ces conditions ont montré leur validité au cours de différents travaux portant sur l'élimination de différents composés minéraux ou organiques aussi bien sur la précipitation chimique à la chaux que sur la coagulation floculation au sulfate d'aluminium (Youcef et Achour, 2001 ; Guesbaya, 1998).

I-4-1 Essais de précipitation chimique à la chaux

Les essais de précipitation chimique à la chaux sont réalisés, selon le protocole de Jar test, sur des solutions synthétiques dopées par du cadmium (eau distillée et eaux minéralisées naturelles). Afin de déterminer la dose optimale correspondante au meilleur rendement d'élimination du cadmium, nous avons introduit des doses croissantes de chaux variant de 10 à 800 mg/l à une eau distillée contenant seulement du cadmium (20 mg/l). Divers paramètres ont ensuite été pris en considération tels que la teneur initiale en cadmium, la teneur en calcium et en magnésium et la minéralisation totale pour faire apparaître ceux qui peuvent avoir une influence sur l'élimination du cadmium. Les conditions expérimentales adoptées durant les essais de précipitation chimique à la chaux sont récapitulées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Conditions expérimentales de la précipitation chimique à la chaux.

Conditions expérimentales	Eau distillée	Eaux minéralisées	
		Eaux souterraines	Eaux de surface
Dose de chaux (mg/l)	10 à 800	10 à 800	10 à 200
Teneur initiale en Cd (mg/l)	5 à 50	20	5 et 20
Sels introduit Ca ²⁺ (mg/l)	20 à 600		
Mg ²⁺ (mg/l)	20 à 500		

I-4-1 Essais de coagulation floculation au sulfate d'aluminium

Les essais de coagulation floculation au sulfate d'aluminium sont effectués selon les conditions conventionnelles de Jar test dans des milieux aqueux enrichis par le cadmium, l'eau distillée et les eaux minéralisées. L'effet de la dose du coagulant, du pH, de la concentration initiale en cadmium, des sels spécifiques (calcium et magnésium) a été pris en considération pour pouvoir déterminer les paramètres qui semblent avoir un impact sur l'élimination du cadmium par ce procédé. Dans le but d'améliorer les rendements d'élimination du cadmium par la coagulation floculation au sulfate d'aluminium, nous avons testé différents adjuvants de floculation tels que la chaux, la bentonite de Mostaghanem et la bentonite de Maghnia. Ces adjuvants sont introduits durant l'étape de l'agitation rapide avant et après l'ajout du coagulant ainsi que pendant l'agitation lente. Les différentes conditions expérimentales fixées lors de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium sont présentées sur le tableau 21.

Tableau 21 : Conditions expérimentales de la coagulation floculation au sulfate d'aluminium.

Conditions expérimentales	Eau distillée	Eaux minéralisées	
		Eaux souterraines	Eaux de surfaces
Dose de coagulant (mg/l)	10 à 100	10 à 80	10 à 80
PH	4 à 10	7,3 à 7,87	7,25 à 7,62
Adjuvants (mg/l) : Chaux	à 20		
Bentonite	10 à 200		
Teneur initiale en Cd (mg/l)	5 à 50	20	5 et 20
Sels introduits Ca ²⁺ (mg/l)	20 à 600		
Mg ²⁺ (mg/l)	20 à 500		

I-5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu donner un aperçu global sur la méthodologie expérimentale suivie durant notre étude. Nous avons présenté les méthodes analytiques déterminant les caractéristiques physico-chimiques des échantillons (bruts ou traités) notamment le dosage du cadmium. Nous avons également pu décrire les essais de précipitation chimique à la chaux et ceux de coagulation floculation au sulfate d'aluminium.

Références bibliographiques :

- * ACHOUR,S . YOUCEF,L . (1996). Possibilités d'élimination des fluorures des eaux souterraines par adoucissement chimique à la chaux , 1^{ère} Séminaire Maghrébin sur l'eau, 22-25-26 Juin , Tizi-Ouzou .
- * ACHOUR,S . YOUCEF,L . (2002). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite sodique et calcique. Journal du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface, Université de Biskra.
- * ABDELOUAHAB,C. AIT AMAR,H. OBRETENOV,T.Z . GAID,A (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II), Rev. Int. sci. Eau, 3, 2, 33-40.
- * BENBRAHIM,S . TAHA,S . CABON,J . DORANGE,G .(1998). Elimination des cations métalliques divalents : complexation par l'alginate de sodium et ultrafiltration. Rev. Sci. Eau, 4, 497-516
- * BENGUELLA,B. BENAÏSSA,H. (2000) . Récupération des métaux lourds en solutions aqueuses par un matériau biosorbant :la chitine . Ann.Fais.exp.chim, 93,953,409-426.
- * BEN ZAHRA,A . CHAREF,A . (2002) . Impact de l'industrie de textile sur la nappe phréatique de Ksar Hellal : Etude de quelques métaux lourds (Pb,Ni,Cr,Cd ,Cu et Zn). Proceedings du colloque international de Watmed 2002, Monastir, Tunisie, Vol I, pp 147-150
- * BLIEFERT, C. PERRAND,R. (2001). Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sols, Déchets, Ed. De Boeck.S.a, Paris.
- * BRODSKY,A. ZDENEK,V. (1971). Possibilités de décarbonatation à la chaux, la technique de l'eau et de l'assainissement, 33-40.
- * COUSIN, S . (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par l'utilisation d'argile au cours des traitements de floculation décantation. Eude de l'élimination des métaux toxiques et des micropolluants organiques, Thèse de Doctorat, Université Paris V. Rene Descartes.
- * DEGREMONT . (1989) , Memento technique de l'eau , Ed . Degrémont, Paris.
- * DITRIA, M. (2002) , Tableau périodique des éléments, Faculté technologique de chimie, Split.
- * DORE, M. (1989) , Chimie des oxydants et traitement des eaux, Ed Lavoisier, Paris.
- * DUCHAUFOR, P . (1995) . Pédologie ;sol, végétation, environnement . 4^{ème} Ed, Masson, Paris.
- * ENNASSEF,K. PERSIN,M . DURAND,G . (1989) . Etude par ultrafiltration de la complexation des cations argent(I) et cuivre(II) par des macroligands oligomères d'acide polyacrylique et mise au point de leur séparation, Analisis, 17(10), 565-575.
- * GABALDON,C. MARZAL,P. FERRER,J. SECO,A. (1996). Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto granular activated carbon, Wat.res,30,12,3050-3060.

- * GAGNON,G. VAILLANCOURT,G. PAZDERNIK,L. (1999) . L'accumulation et l'élimination de cadmium par deux mousses aquatiques,Fontinalis dalecarlica et Platyhypnidium riparoides : influence de la concentration de cadmium, du temps d'exposition, de la dureté de l'eau et de l'espèce de mousses, Rev. Sci. Eau, 12, 1,219-237
- * GARDINER,J . (1974) . The chemistry of cadmium in natural waters : I study of complex formation using the cadmium specific ion electrode . Water Research, 8, 23-30
- * GIRARD,L.M . LE DOEUF,B .(1982) . Optimisation et gestion de l'eau dans les ateliers de traitement de surface, Journées Information Eaux, Tome 2, Poitiers, France.
- * GUESBAYA,N. (1998). Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation. Thèse de Magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- * JUNG,Y,K. HAN,M,Y. (2001). Simultaneous removal of cadmium and turbidity contaminated soil-washing water by electroflotation. Water first.0snu,01/02,10-15.
- * JUSTE, C . (1995) , Les micropolluants métalliques dans les boues résiduares des stations d'épuration urbaines, Guides et Cahiers techniques, INRA, France.
- * KEMMER,F,N. (1984). Manuel de l'eau. Ed.Technique et documentation, Lavoisier, Paris
- * KOZLOWSKI,R. KOSLOWSKA,J. GRABOWSKA,L. MANKOWSKI,J. SZPAKOWSKA,B. (2000). Métaux lourds dans l'environnement, menace et possibilités de riposte. Institut des fibres naturelles, Poznan, Pologne.
- * LANOUILLE, L. (1977). Heavy metal removal . Chemical engineering, Deskbook Issue, 84, 22
- * LECOMTE, L . (1998) . Les sites pollués, 2^{ème} Ed, Ed. Lavoisier, Paris
- * L.C.P.E : Loi canadienne sur la protection de l'environnement. (1994) , Le cadmium et ses composés, Rapport d'évaluation, Ottawa, Canada
- * LEFEBVRE,M. (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux, effet de la préoxydation. Thèse de doctorat, Université de poitiers.
- * MASSCHELEIN, W.J (1996) . Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Ed . Cebedoc, Liège, Belgique.
- * MAZOUNIE,P . MOUCHET,P . (1984) . Procédés d'élimination du fluor dans les eaux alimentaires, Revue Française des sciences de l'eau, 1, 29-51.
- * MERICAM, P . ASTRUC, M . (1979) , Mise au point sur l'état chimique des métaux lourds dans les eaux douces naturelles et l'eau de mer, T.S.M. L'eau, 74, 1, 33-40,
- * MOKHNACHE,S . MESSADID . (1992). Etude et application de quelques électrodes ioniques spécifiques au contrôle de la pollution des eaux . Office de publications universitaires, Alger.
- * MIQUEL,G. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, Paris, n° 261.

- * OIE : Office international de l'eau . (2000) , Procédures et techniques de dépollution du cadmium dans l'industrie. Synthèse bibliographique. Service national d'information et de documentation sur l'Eau.
- * PATTERSON,J W . SCALA,J J . ALLE,H E .(1975). Heavy metal treatment by carbonate precipitation , 30th Conf Purdue Univ.
- * RAHNI, M . (1992), Coagulation floculation de quelques composés organiques par le fer ferrique en milieu aqueux : Etude du mécanisme et comparaison avec l'adsorption sur oxyde métallique, Thèse de doctorat, Université de Poitiers.
- * RAPHEAL, AM . (2001) , En 1988, il devrait être interdit. Cadmium... Toujours là, Revue Sciences et Avenir, 655, 32-34
- * RENAUD,C. LE CLOIRE,P. BLANCHARD,G. MARTIN,G. (1980). Possibilité d'élimination des cations toxiques contenus dans les eaux au moyen de la Clinoptilolite. TSM.l'eau,6,259-264.
- * REZEG. A. (2004). Elimination d'acides organiques hydroxylés et carboxylés par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. Mémoire de Magistère en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- * RICHARD,Y. HOURTIC,D. (1976). La décarbonatation des eaux. TSM.l'eau,12,523-529.
- * ROBERT,M. (1996). Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Ed.Masson,Paris.
- * RODIER,J. (1984). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 7^{ème} édition, Ed.Dunod,Paris.
- * SEMERJIAN,L . AYOUB,G.M . EL-FADEL,M .(2002). High-pH- magnesium coagulation-floculation in wastewater treatment . Advances in Environmental Research.
- * SERPAUD,B. AL-SHUKRY,R. CASTEIGNAU,M. MATEJKA,G. (1994). Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eaux : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Rev.Sci.Eau,7,343-365.
- * SKOOG, D.A. WEST,D.M. HOLLER, F.J . (1997). Chimie analytique, 7^{ème} Ed., Ed. Lavoisier, Paris
- * TRAMONTINA,J. DENISE,S. AZAMBUJA. CLARISSE,M. PIATNICKI,S. (2002). Removal of Cd²⁺ ion from diluted aqueous solutions by electrodepositon on reticulated vitreous carbon electrodes.J.Braz.chem.soc,13, 4, 463-473.
- * YUCEF, L. (1998). Etude des possibilités d'élimination des fluorures des eaux souterraines par précipitation chimique à la chaux. Thèse de Magistère en sciences hydrauliques, Université de Biskra.
- * YUCEF, L. ACHOUR, S . (2001) . Défluoruration des eaux souterraines du sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium. Rev. courrier du savoir, 1, 65-71
- * USEPA (2001). Mercury and Cadmium , Fact Sheet, U.S. Environmental Protection Agencies, Cincinnati, U.S.A

Sommaire

Introduction générale

01

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Le cadmium et ses effets toxiques

I-1 Introduction	3
I-2 Généralités sur le cadmium	3
I-2-1 Caractéristiques physico-chimiques du cadmium	3
I-2-2 Origine du cadmium	7
I-2-2-1 Origine naturelle	7
I-2-2-2 Origine Industrielle	8
I-3 Présence du cadmium dans l'environnement	9
I-3-1 Dans l'air	9
I-3-2 Dans le sol	9
I-3-3 Dans l'eau	10
I-4 Toxicité du cadmium	11
I-4-1 Effets du cadmium sur le métabolisme humain	12
I-4-2 Effets du cadmium sur les organismes vivants	13
I-5 Teneurs admissibles en cadmium	13
I-6 Conclusion	15

Chapitre II : Procédés de séparation du cadmium

II-1 Introduction	16
II-2 Procédé par précipitation chimique à la chaux	16
II-2-1 Généralités sur la précipitation chimique à la chaux	16
II-2-2 Elimination des éléments spécifiques par la chaux	18
II-2-3 Elimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux	21
II-3 Procédé par coagulation floculation	22
II-3-1 Généralités sur la coagulation floculation	22
II-3-2 Elimination des éléments spécifiques par le sulfate d'aluminium	23
II-3-3 Elimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium	24
II-4 Méthodes diverses de séparation du cadmium	26
II-4-1 Adsorption sur les argiles	26
II-4-2 Adsorption sur charbon actif	27

II-4-3 Echangeur d'ions et procédés membranaires	27
II-4-4 Biosorption	28
II-5 Conclusion	29

Deuxième partie : Etude Expérimentale

Chapitre I : Procédure expérimentale

I-1 Introduction	30
I-2 Préparation des solutions	30
I-2-1 Solutions de cadmium	30
I-2-2 Solution de chaux	30
I-2-3 Solution de sulfate d'aluminium	30
I-2-4 Adjuvants de floculation	31
I-3 Méthodes de dosage	31
I-3-1 Dosage du cadmium	32
I-3-1-1 Principe de l'électrode spécifique aux ions du cadmium	32
I-3-1-2 Solution TISAB	33
I-3-1-3 Préparation des solutions à analyser	33
I-3-1-4 Traçage de la courbe d'étalonnage	33
I-3-1-5 Précision de la méthode	34
I-3-2 Dosage des paramètres de qualité physico-chimique des eaux	35
I-3-2-1 Température	35
I-3-2-2 pH	35
I-3-2-3 Conductivité	36
I-3-2-4 Dureté totale	36
I-3-2-5 Dosage du calcium et du magnésium	36
I-3-2-6 L'alcalinité	36
I-3-2-7 Dosage des chlorures	36
I-3-2-8 Dosage des sulfates et du potassium	36
I-4 Description des essais	37
I-4-1 Essais de précipitation chimique à la chaux	37
I-4-2 Essais de coagulation floculation au sulfate d'aluminium	38
I-5 Conclusion	39

Chapitre II : Elimination du cadmium en solutions synthétiques d'eau distillée

II-1 Introduction	40
II-2 Elimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux	40
II-2-1 Résultats	40
II-2-1-1 Effet de la dose de chaux sur l'élimination du cadmium	40
II-2-1-2 Effet de la teneur initiale en cadmium	42
II-2-2 Discussion	44
II-3 Elimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium	45
II-3-1 Résultats	46
II-3-1-1 effet de la dose du coagulant sur l'élimination du cadmium	46
II-3-1-2 Effet du pH	47
II-3-1-3 Effet de la concentration initiale en cadmium	48
II-3-2 Discussion	49
II-4 Effet des adjuvants de floculation sur l'élimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium	51
II-4-1 Résultats	52
II-4-1-1 Effet de la chaux	52
II-4-1-2 Effet de la bentonite	53
II-4-2 Discussion	55
II-5 Conclusion	56

Chapitre III : Elimination du cadmium en eaux minéralisées

III-1 Introduction	57
III-2 Effet des sels	57
III-2-1 Effet des sels sur l'élimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en eau distillée	57
III-2-1-1 Résultats	58
III-2-1-2 Discussion	59
III-2-2 Effet des sels sur l'élimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en eau distillée	59
III-2-2-1 Résultats	59
III-2-2-2 Discussion	60
III-3 Elimination du cadmium en eaux naturelles minéralisées	61
III-3-1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux minéralisées de dilution du	61

cadmium.	
III-3-2 Elimination du cadmium par précipitation chimique à la chaux en eaux minéralisées.	63
III-3-2-1 Résultats	63
a)- Eaux souterraines	63
b)- Eaux de surface	64
III-3-2-2 Discussion	66
III-3-3 Elimination du cadmium par coagulation floculation au sulfate d'aluminium en eaux minéralisées.	68
III-3-3-1 Résultats	68
a)- Eaux souterraines	68
b)- Eaux de surface	69
III-3-3-2 Discussion	71
III-4 Elimination du cadmium d'une eau industrielle par précipitation chimique à la chaux	72
III-4-1 Résultats	73
III-4-1-1 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau industrielle ASMIDAL	73
III-4-1-2 Essais d'élimination du cadmium	73
III-4-2 Discussion	74
III-5 Conclusion	75
Conclusion générale	76
Références bibliographiques	78
Annexe	81