

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA



**FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

MEMOIRE DE MASTER

OPTION : EAU EANVIRONNEMENT ET DEVELOPPEMENT DURABLE

Contrôle de la pollution industrielle dans la baie de Bou-Ismaïl : Contribution à la dépollution par adsorption.

Présenté par :

Mr. MEHNOUNE Mohamed

PROMOTEUR :

Mr. BOURAS OMAR

Professeur, USD-Blida.

CO-PROMOTRICE :

M^{elle}. BELHOUCHE Nassima

Attachée de recherche, CNRDPA

2012-2013

REMERCIEMENT

En premier lieu, je remercie « الله » pour sa clémence et
qui m'a donné le courage, la volonté et la santé
pour réaliser ce modeste travail.

C'est un plaisir autant qu'un devoir d'exprimer mes gratitude à
toutes les personnes ayant contribué, chacun à sa manière,
pour le bon déroulement de ma formation.

Mes vifs remerciements à mon promoteur Mr. BOURAS Omar
d'avoir accepté de m'encadrer pour la réalisation de
ce projet et de proposer ce sujet d'une valeur scientifique.

Des remerciements infinis vont à M^{elle} BELHOUCHE Nassima pour
son aide, sa gentillesse et sa disponibilité.

Je témoigne ma gratitude à l'ensemble de l'équipe de laboratoire
du CNRDPA et à leur tête Mr. le Directeur qui m'ont permis
d'accéder à leur laboratoire.

J'exprime également mes chaleureux remerciements à tous
mes enseignants et mes enseignants de département
de génie des procédés et à leur tête
notre honorable chef de département

Mr. HOUARI Mohamed.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents avec toute ma reconnaissance.

Je dédie ce travail à la mémoire de mon très chère père, que j'aurai tellement aimé qu'il soit présent pour moi aujourd'hui.

A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ni sacrifices, ni privations ne l'ont empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

Je dédie aussi cette modeste réalisation à :

Mes frères : Kamel et Hamid que Dieu les bénisse.

Mes très chères sœurs : Djamila, Rachida et Safia.

A tous mes amis : Kamel, Mahfoud, Abdou, Lyes, Mohamed

et Youcef qui m'a toujours encouragé et conseillé.

A toute personne ayant contribué à l'élaboration de ce travail, par un conseil, ou même un sourire.

MEHNOUNE Mohamed

الملخص

تعلقت هذه الدراسة بتتبع ومراقبة التلوث الصناعي في خليج بواسماعيل متبوع بمساهمة في معالجة حبر مستخدم من طرف وحدة إنتاج الورق TONIC ببواسماعيل.

أثبتت الخصائص الفيزيوكيميائية للمخلفات أنها جد مشحونة بالمواد العضوية و المعدنية من حيث NH_4^+ : 1,25 ملغ/ل، NO_2^- : 0,64 ملغ/ل، $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$: 2,86 ملغ/ل. إلى جانب تلوث معدني قوي بدرجة 10000 ملغ/كغ للرواسب البحرية. أجريت المعالجة الفيزيوكيميائية بامتزاز الملون المستعمل باستخدام ثلاثة مواد ممتزة : ال Att و ال GEO و ال الكربون المفعّل المحبب CAG. الهدف هو تحديد الكتلة المثلى للمواد الثلاثة. سمحت النتائج التجريبية بتحديد وقت التلامس الجيد لإزالة الملوثات من 4 ساء، 5 ساء و 6 ساء للمواد الثلاثة الجاذبة بمردودات من 72% ل CAG إلى 98% و 99% ل Att و GEO على التوالي.

الكلمات المفتاحية : التلوث الصناعي، RM، GEO، CAG، Att.

ABSTRACT

The study has concerned the pursuance and the control of the pollution of the Bou-Ismaïl'bay followed by a contribution by use of a treatment by adsorption of one ink used by the manufacturing unit of paper TONIC located in Bou-Ismaïl.

The physicochemical characterization of the rejections proved that they are very charged out of organic and mineral matters such as NH_4^+ : 1,25 mg/l, NO_2^- : 0,64mg/l, $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$: 2,86 mg/l, and a strong metal contamination about 10000 mg/kg of sediments sailor.

The physicochemical treatment by adsorption of the used dye was carried out by use of three adsorbent materials: géomatériau (GEO), Attapulgate clay (Att) and granulated activated carbon (GAC). The objective is being to determine the optimal mass for three materials. The obtained experimental results have permitted to know the optimal mass which is about 200 mg. The kinetic study was carried out to evaluate the effect of the time of contact on the output of elimination of the RM. The obtained experimental results showed that the optimal time of contact for a good elimination of the pollutant is about 4 h, 5 h and 6 h respectively for materials GAG (72%), Att (98%) and GEO (99%).

Key words: Industrial pollution, RM, GEO, GAC, Att.

RESUME

L'étude a concerné le suivi et le contrôle de la pollution de la baie de Bou Ismail suivi d'une contribution par emploi d'un traitement par adsorption d'une encre utilisée par l'unité de fabrication du papier TONIC sis à Bou-Ismaïl.

La caractérisation physico-chimique des rejets a prouvé qu'ils sont très chargés en matières organique et minérale en termes de NH_4^+ : 1,25 mg/l, $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$: 2,86 mg/l, et une forte contamination métallique de lors de 10000 mg/kg de sédiments marin.

Le traitement physicochimique par adsorption du colorant utilisé a été réalisé par emploi de trois matériaux adsorbants : un géomatériau (GEO), une argile Attapulgite (Att) et un charbon actif granulé (CAG). L'objectif étant de déterminer la masse optimale pour les trois matériaux. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de connaître la masse optimale qui est de l'ordre de 200 mg. L'étude cinétique a été réalisée pour évaluer l'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du RM. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que le temps de contact optimal pour une bonne élimination du polluant est de l'ordre de 4 h, 5 h et 6 h respectivement pour les matériaux CAG (72%), Att (98%) et GEO (99%).

Mots clés : Pollution industrielle, RM, GEO, GAC, Att.

LISTE DES ABREVIATIONS

Att : Attapulgate.

CAG : Charbon Actif Granulé.

CE : Conductivité Electrique.

CNRDPA : Centre National de Recherche et Développement de la Pêche et de l'Aquaculture.

Cu : Cuivre.

GEO : Géomatériau.

Ni : Nickel.

OD : Teneur en Oxygène dissous.

pH : Potentiel d'hydrogène.

Pb : Plomb.

RM : Rouge Magenta.

rpm : rotation par minute.

T : Température.

Zn : Zinc.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Localisation de la zone d'étude (Bou-Ismaïl, Tipaza).....	4
Figure 2 : Dangers des rejets textiles colorés (textiles et papeteries).....	8
Figure 3 : Représentation d'un modèle d'USB	14
Figure 4 : Arrangement des octaédres et tétraédres dans un feuillet de montmorillonite.....	18
Figure 5 : Schéma montrant le lyophilisateur utilisé (Type CHRIST ALPHA 1-2 LD).	22
Figure 6 : Schéma montrant le Multi-paramètre utilisé.....	23
Figure 7 : Photo montrant le spectrophotomètre UV-Visible utilisé (JASCO V-630).	23
Figure 8 : Photos montrant la solution préparée du Rouge Magenta	25
Figure 9 : Spectre d'absorption du RM dans le domaine du visible	25
Figure 10: Courbe d'étalonnage du Rouge Magenta	26
Figure 11 : Courbe d'étalonnage du Rouge Magenta.....	26
Figure 12 : Localisation de la zone d'etude.....	30
Figure 13 : Photos montrant les différentes pollutions de la zone étudiée.....	32
Figure 14: Photos montrant la coloration brunâtre des eaux marines causée par le bloom et la prolifération des microalgues.....	37
Figure 15: Photos obtenues par microscope optique inversé (l'espèce <i>karenia brevis</i>).	37
Figure 16 : Photo montrant un site touché par le 2 ^{ème} bloom.....	38
Figure 17 : Teneur en métaux lourds dans les matrices sédiments et algues de la baie de Bou-Ismaïl.....	40
Figure 18 : Echantillons d'algues et de sédiments analysés.....	40
Figure 19 : Influence de la masse des adsorbants, sur l'adsorption du RM	42
Figure 20 : Photos montrant les différents échantillons avant et après les tests cinétiques d'adsorption du RM	43
figure 21: Cinétiques d'adsorption du RM sur les trois matériaux.....	43
Figure 22 : Photos montrant les différents échantillons obtenus après variation du pH.....	44
Figure 23: Evolution de la quantité adsorbée du RM sur les trois matériaux en fonction du pH.....	45
Figure 24 : Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du RM par les trois matériaux.....	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principales industries dans la région de Bou-Ismaïl	5
Tableau 2 : Planning des séances de prélèvement.	20
Tableau 3 : Composition des solutions d'encre utilisées dans l'impression	24
Tableau 4: Résultats d'analyses physicochimiques des rejets étudiés	30
Tableau 5 : Résultats d'analyses physicochimiques de l'eau de mer de la baie de Bou-Ismaïl.	31
Tableau 6 : Résultats du prélèvement du bloom.	36
Tableau 7: Analyses des quatre métaux dans les sédiments et dans l'algue	39

TABLE DES MATIERES

PARTIE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Généralités sur la pollution	Erreur ! Signet non défini.
I.1.1 Définition	Erreur ! Signet non défini.
I.1.2 Types de pollution.....	1
I.1.2.1 Pollution urbaine ou domestique	1
I.1.2.2 Pollution agricole	1
I.1.2.3 Pollution industrielle	2
I.1.2.3.1 Types d'eaux résiduaires industrielles.....	3
I.2 Généralités sur la zone d'étude	4
I.2.1 Localisation Géographique	4
I.2.2 Sources de pollution dans la zone de Bou-Ismaïl.....	5
I.3 Industrie de la pâte à papier et papeterie	5
I.3.1 Fabrication du papier	6
I.3.2 Blanchisseries industrielles	7
I.3.3 Eaux résiduaires	7
I.4 Traitement de la pollution industrielle	9
I.4.1 Procédés de traitement	9
I.4.1.1 Traitements physiques	10
I.4.1.2 Traitements thermiques.....	10
I.4.1.3 Traitements biologiques.....	10
I.4.1.4 Traitements chimiques	10
I.5. Adsorption.....	11
I.5.1 Critères de choix de l'adsorption	11
I.5.2 Généralités sur les matériaux adsorbants	13
I.5.2.1 Charbon actif.....	13
I.5.2.1.1 Procédés de fabrication	13
I.5.2.1.2 Structure.....	15
I.5.2.1.3 Capacité d'adsorption	15

I.5.2.1.4	Différentes formes de conditionnement des charbons actifs	15
I.5.2.2	Argiles.....	16
I.5.2.2.1	Généralités sur l'Attapulgite	17
I.5.2.2.2	Généralités sur la bentonite	17
a)	Définition	17
b)	Structure de la montmorillonite	18
C)	Propriétés de la bentonite	19

PARTIE II MATERIEL ET METHODES

II.1	Introduction	20
II.2	Lieux de prélèvement	20
II.3	Prélèvements et échantillonnage.....	20
II.3.1	Prélèvement de l'eau	20
A	Echantillonnage	20
b	Transport	21
II.3.2	Prélèvement des sédiments.....	21
II.4.	Mesure des paramètres physicochimiques	22
II.5.	Mesure des sels nutritifs (NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , H ₃ PO ₄)	23
II.6	Analyse des échantillons (sédiments et algues).....	23
II.6.1	Lyophilisation.....	23
II.7	Traitement de la pollution par adsorption sur des matériaux locaux.....	24
II.7.1	Méthode de dosage.....	25
II.7.2	Protocoles expérimentaux d'adsorption en réacteur discontinu.....	27
II.7.2.1	Cinétiques d'adsorption.....	27
II.7.2.2	Effet de la masse d'adsorbant.....	28
II.7.2.3	Influence du pH.....	28
II.7.2.4	Effet de la concentration initiale en colorant.....	28

PARTIE II RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. Echantillonnage et caractérisation de la pollution.....	29
III-1 Situation géographique et localisation du point de prélèvement	29
III-2 Résultats de la caractérisation	30
III.3 Interprétation des résultats	33
III.3.1 Paramètres physicochimiques	33
III.3.1.1 pH.....	33
III.3.1.2 Oxygène dissous.....	33
III.3.1.3 Température	33
III.3.1.4 Salinité.....	34
III.3.1.5 Conductivité électrique	34
III.3.2 Sels nutritifs (substances eutrophisantes).....	35
III.3.2.1 Nitrites.....	35
III.3.2.2 Nitrates	36
III.3.2.3 Ion ammonium	36
III.3.2.4 Phosphore.....	36
III.3.3 Bloom phytoplanctoniques et prolifération des microalgues marines	36
III.3.4 Analyse des métaux lourds dans les sédiments marins et la biote	39
IV. Traitement de la pollution par adsorption sur trois matériaux	41
IV.1 Effet de la quantité d'adsorbant	42
IV.2 Cinétiques d'adsorption	43
IV.3 Influence du pH.....	44
IV.4 Effet de la concentration initiale en colorant	46
Conclusion générale.....	47

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

Introduction

La mer, depuis l'antiquité et jusqu'à présent, possède une source importante de ressources de pêche, de tourisme et de patrimoine pour les pays côtiers notamment pour l'Algérie qui possède un déficit en matière de tourisme et d'économie.

Les eaux douces et océaniques sont devenues le réceptacle de pollution multiples (chimiques, organiques, microbiologiques) d'origine variées : urbaines, industrielles, agricoles. La propreté des eaux de mer, demeure indispensable, d'une part, pour le développement du milieu marin, qui est une source de richesse et, d'autre part, pour éviter la contamination de l'homme. Ce dernier étant le dernier maillon de la chaîne alimentaire (trophique) exposé aux substances toxiques, dites bio-accumulées.

Donc le risque lié à la contamination est multiple : un risque pour la santé humaine en cas de consommation de mollusques ou de poissons contaminés, un risque économique en cas d'interdiction de la commercialisation de ces animaux et, de même, une image négative de cette région contaminée.

Le milieu marin possède une caractéristique importante c'est l'autoépuration face à un certain nombre d'espèces appelées « biodégradables », mais aussi, pour d'autres espèces polluantes plus persistantes (métaux lourds, organochlorés, HAP, colorants industriels...etc.). Comme ces produits ne sont pas biodégradables, ils conduisent, non seulement, à la contamination et à la disparition de certaines espèces sensibles, mais aussi, à un déséquilibre de l'écosystème marin.

La variété de sources de pollution dans la zone de Bou-Ismaïl (zone urbaine, industrielle et agricole), entraîne une menace immense pour le milieu marin à cause de l'introduction de ces deux types de polluants biodégradables et non biodégradables. C'est pourquoi une étude complète et profonde sur l'état des lieux de la zone de Bou-Ismaïl s'avère nécessaire et indispensable.

Dans ce contexte, la zone de Bou-Ismaïl ne possède aucune station de traitement des effluents urbains. De plus, les rejets industriels sont évacués directement dans la baie sans aucun traitement.

L'objectif de cette étude est double : Il s'agit d'abord, de faire un contrôle et un suivi de l'état de pollution de la zone étudiée. Ensuite, de contribuer à proposer un traitement

adéquat en utilisant l'adsorption d'un colorant réel (RM) modèle sur quelques supports solides efficaces.

Les matériaux utilisés sont :

- une argile brut dénommé Attapulгите.
- un géocomposite en poudre préparé à la base d'une argile bentonitique et un charbon actif local préparé à base des noyaux d'olives.
- un charbon actif local en grain préparé à base des noyaux d'olives.

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Dans le chapitre I, nous présentons une synthèse bibliographique relative à la pollution industrielle, son impact sur l'environnement, ainsi que des généralités sur les matériaux adsorbants utilisés dans cette étude.

Le chapitre II présente les protocoles de prélèvement, de conservation et d'analyse d'eau de mer et de rejets industriels en termes de paramètres physicochimiques et de sels nutritifs, ainsi que d'algues et de sédiments marins en termes de teneur en métaux lourds. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour l'étude de l'adsorption en batch du Rouge Magenta.

Le chapitre III est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus relatifs au contrôle de la pollution ainsi que ceux relatifs à l'adsorption du Rouge Magenta sur les trois matériaux adsorbants ciblés.

Enfin, ce mémoire se clôture par une conclusion générale et des recommandations à entreprendre pour la suite de ce travail.

I.1 Généralités sur la pollution

I.1.1 Définition

Selon GESAMP (Groupe d'Experts des Nations Unies sur les Aspects scientifiques et de la Pollution Marine), la pollution marine signifie l'introduction d'un agent polluant dans l'environnement marin (y compris les estuaires) occasionnant des effets nuisibles tels que les dommages aux ressources vivantes, les dangers pour la santé humaine, l'entrave aux activités de la pêche, la diminution de la qualité de l'eau de mer utilisée » (Michel et Roger, 1995).

I.1.2 Types de pollution

I.1.2.1 Pollution urbaine ou domestique

Les eaux usées domestiques proviennent des différents usages domestiques de l'eau et sont essentiellement porteuses de pollution organique. Les eaux ménagères qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques. Il s'agit des rejets des toilettes chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux (Gomella et Guerree, 1978). Les dépôts de matières organiques dus aux rejets d'eaux usées se traduisent au niveau des peuplements vivants sur le fond par une modification qualitative et quantitative de ces peuplements. Les espèces benthiques étroitement liées à l'environnement dans lequel elles vivent, en raison de leur fixité ou de leur faible rayon de déplacement, se regroupent selon les conditions écologiques en biocénoses dont la composition peut être modifiée par l'action prépondérante d'un facteur particulier telle qu'une pollution due à un rejet d'effluent urbain (Jean et Bull, 1981).

I.1.2.2 Pollution agricole

L'agriculture présente un très fort niveau de consommation en eau et les rejets de nitrates contribuent à la pollution des eaux. En matière de rejets toxiques, la place de l'agriculture est également importante en raison de l'usage des produits phytosanitaires (Michel et Roger, 1995).

a) Produits phytosanitaires

L'impact des pesticides sur le milieu marin a été peu étudié. Pourtant, ceux-ci sont soupçonnés d'être parmi les responsables de dérèglement du fonctionnement des écosystèmes, tant au niveau de flore que de la faune. Les pesticides sont transférés au milieu marin essentiellement par écoulement superficiel (Merceron, 1999).

b) Azote

En milieu marin, c'est l'azote qui règle l'importance de l'eutrophisation. Celle-ci peut revêtir une forme phytoplanctonique ou benthique selon les conditions du milieu, notamment l'éclairement. L'origine de l'augmentation massive des teneurs en nitrate dans les cours d'eau est très majoritairement agricole (>75%). L'intensification de l'agriculture et notamment des élevages en est la cause principale (Merceron, 1999).

c) Phosphore

A la différence de l'azote, le phosphore est apporté aux eaux douces ou marines par les activités industrielles, domestiques et agricoles. Il entretient le potentiel de développement des algues en milieu marin (Merceron, 1999).

I.1.2.3 Pollution industrielle

Les eaux usées industrielles sont parmi les sources les plus importantes de pollution de l'environnement. Durant le dernier siècle une quantité énorme de ces eaux a été déchargée vers les rivières, les lacs, et les régions côtières. Ceci a eu comme conséquence des problèmes sérieux de pollution dans l'environnement et a causé des effets négatifs à l'écosystème et à la vie humaine. En général, les eaux usées industrielles peuvent contenir des matières en suspension, des matières colloïdales ainsi que des matières solides dissoutes (minérales et organiques) (Hanchang SHI, www.eolss.net).

En outre, elles peuvent être soit excessivement acides ou alcalines et peuvent contenir des concentrations élevées ou faibles en matières colorées, des matières inertes, organiques ou toxiques ainsi que la présence possible de bactéries pathogènes. Pour ce type de rejets, il est donc nécessaire de faire, soit un prétraitement avant de les rejeter dans le réseau commun, soit un traitement physico-chimique complet avant leur rejet dans les eaux de surface ou souterraines (Alturkmani, www.4enveng.com).

I.1.2.3.1 Types d'eaux résiduaires industrielles

Il y a beaucoup de types d'eaux usagées industrielles basées sur les différentes industries et les contaminants ; chaque secteur produit sa propre combinaison particulière des polluants. Textiles et cuir (DBO, solides, sulfates et chrome), pulpe et papier (DBO, DCO, métaux lourds, les composés organochlorés), fer et acier (DBO, DCO, métaux, acides, phénols, et cyanure), produits chimiques (DCO, produits chimiques organiques, métaux lourds, solides solubles, et cyanure) (Hanchang SHI, www.eolss.net).

a) Métaux lourds

Les rejets de l'industrie de papier sont caractérisés par leur charge importante en **métaux lourds** (Zn, Ni, Pb, Cr, Hg) (Bond et Straub, 1974 cité par Alturkmani, www.4enveng.com), qui peuvent abaisser le succès reproducteur, empêchent la croissance et le développement appropriés, et causent même la mort. Cependant, le chrome n'est pas le métal qui est le plus dangereux à la matière organique. Beaucoup plus toxique sont le **cadmium (Cd)**, le **plomb (Pb)** et le **mercure (Hg)**. Ceux-ci ont une affinité énorme pour le soufre et perturbent la fonction d'enzymes en formant des liens avec des groupes de soufre en enzymes. L'acide carboxylique de protéine (- CO₂H) et les groupes aminés (- NH₂) sont également chimiquement liés par les métaux lourds.

Le cadmium, le cuivre, le fil et les ions de mercure s'attachent aux membranes cellulaires, gênant les procédés de transport à travers les membranes cellulaires, les métaux lourds peuvent également précipiter les phosphates bio-composés ou catalyse leur décomposition (Alturkmani, www.4enveng.com).

b) Colorants

Dans les rejets industriels, les colorants sont parmi les polluants les plus courants actuels. Les colorants sont déchargés à partir des sources telles que le textile, le papier, le cuir, et les industries en plastique (Goshadrou et Moheb, 2010). Les colorants sont des composés avec la structure aromatique complexe qui est largement répandue pour apporter la couleur à d'autres substances (Calvete *et al.*, 2010). Des colorants synthétiques sont préférés dans l'industrie à cause de leur facilité de production et de la rentabilité comparée aux colorants normaux. Les structures aromatiques complexes du colorant les rend plus résistants à la lumière, la chaleur et les oxydants et ils sont également non-biodégradables (Han et Yun, 2007).

Bien que les effluents contenant des colorants dans l'environnement composent seulement une petite proportion de la pollution de l'eau, mais en raison de leur brillance, les colorants sont évidents, même en petite quantité. D'ailleurs, quelques colorants sont connus par leurs propriétés cancérigènes et mutagènes (Hairul et Kelly, 2011).

Le dégagement de l'eau usagée colorée peut présenter un risque écotoxique et présenter le danger potentiel de la bioaccumulation, qui peut par la suite affecter l'homme par la chaîne alimentaire (Hakan *et al.*, 2008).

I.2 Généralités sur la zone d'étude

I.2.1 Localisation Géographique

Notre site d'étude comme le montre la Figure 1 ci-dessous correspond à la baie de Bou-Ismaïl (ex : Golf de Castiglione), qui est limitée à l'est par le promontoire de RAS-ACRATA et à l'ouest par le cap du mont CHENOUA. Il a une superficie de 509 km².

Dans ce vaste domaine maritime, se trouve incluse la baie d'EL DJAMILA. La baie couvre une superficie de 350 km² avec une ouverture de 40 km orientée du Sud- Ouest au Nord- Est, soit 2° 54 Est et 36° 48 Nord à 2° 24 Est et 36° 38 Nord (LEM, 1998). La baie de Bou-Ismaïl est caractérisée par un climat subhumide, un hiver humide et un été chaud et sec.

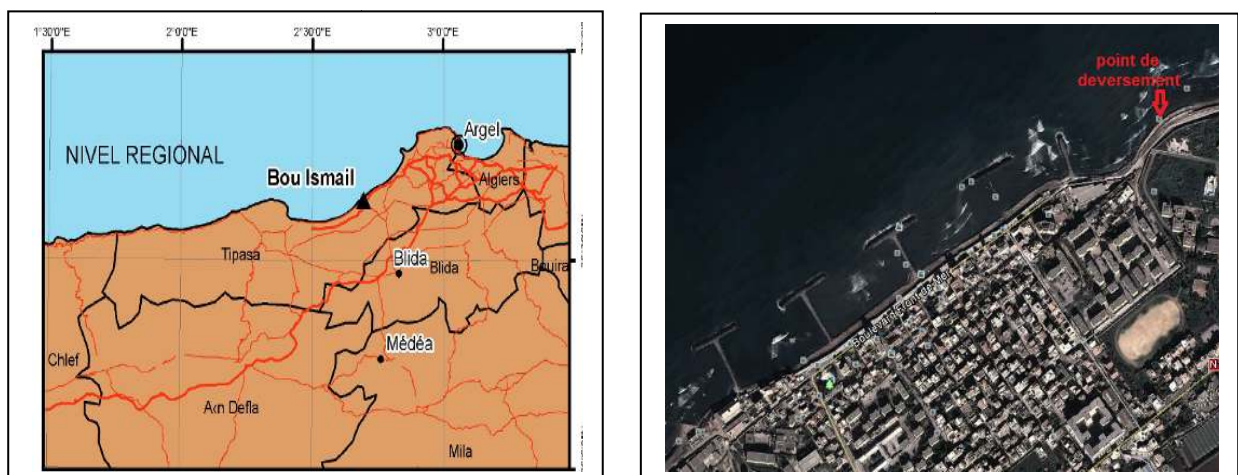


Figure 1: Localisation de la zone d'étude (Bou-Ismaïl, Tipaza) (Google Earth ; 2013)

1.2.2 Sources de pollution dans la zone de Bou-Ismaïl

La région de Bou-Ismaïl est une zone à vocation touristique et agricole. Sa frange côtière est soumise principalement aux rejets domestiques des villes et des complexes touristiques qui se déversent directement dans le milieu naturel sans aucun traitement préalable dans la plupart des cas s'accroissant en période estivale. A cela s'ajoute les rejets d'eaux usées véhiculées par les oueds qui traversent les centres urbains et qui se déversent en mer. Ces eaux drainent celles de ruissellement des terres agricoles ainsi que celles des effluents urbains et industriels (rejet du Groupement Tonic Emballages). De plus, il y'a d'autres de types de pollutions dues à l'activité de la pêche (LEM, 1998).

Le Tableau 1 suivant montre les principales industries qui se trouvent dans la région de Bou-Ismaïl.

Tableau 1 : Principales industries dans la région de Bou-Ismaïl.

Dénomination de l'unité	Nature des rejets
TONIC emballage	Hydrique : rejet d'eau usée domestiques et industriels (produits chimique, métaux lourds, colorant) Déchets solides : chutes des cartons, papiers)
N.O.V.A pharm. (distribution des produits pharmaceutiques)	Rejets domestiques et industriels
O.N.A.P (Produits vétérinaires)	/
S.A.R.L Ayam (Couches)	/
S.A.R.L Tera-Céramique (production du céramique)	Rejets domestiques et industriels et sous pension
Semoulerie	/
Conditionnement des produits agro-alimentaires	Rejets domestiques et industriels Eaux chargées de carbonate, phosphate, ...
Biscuiteries (deux usines)	/
P.R.O.C.H.I.M.A.L	Rejets domestiques et industriels
Metaltext (Menuiserie d'aluminium)	/
P.R.O.D.E.A.L	Rejets domestiques et industriels

I.3 Industrie de la pâte à papier et papeterie

Ces industries comportent deux types de fabrications dont les effluents présentent des pollutions très différentes: Il y'a celle de pâte à papier et celle du papier lui même. Certains établissements peuvent intégrer les deux fabrications.

I.3.1 Fabrication du papier

La majeure partie du papier est produite par la transformation du bois en pâte. Pour sa part, le bois est constitué pour moitié environ de fibres de cellulose ; il est transformé en pâte par des procédés chimiques ou mécaniques :

- ✓ la pâte chimique est obtenue en cuisant du bois en présence de sulfate ; elle donnera des papiers à la fois les plus solides et les plus aptes au recyclage.
- ✓ pour ce qui est du traitement mécanique, il consiste à laminer le bois en fibres, donnant une pâte de moins bonne qualité (Eric D., 2010).

a) Fabrique de papier et carton

Le papier est fabriqué à partir de la pate neuve, de vieux papiers désencrés ou non, ou de chiffons. L'utilisation de ces matières premières, séparées ou mélangées, assure une production allant des papiers fins aux papiers d'emballage et au carton ondulé.

Selon les qualités désirées, différents adjuvants et produits de couchage peuvent être ajoutés :

- Charges minérales : kaolin, CaCO_3 , talc, TiO_2 ;
- Charges organiques (amidon, latex) ;
- Colorants, sulfate d'alumine, agents de rétention.

b) Désencrage

Le désencrage peut être effectué de deux façons :

- Par contre-lavage avec un débit important d'eau ;
- Par flottation mécanique, à de moindres débits mais avec d'avantage de réactifs (soude, silicate de sodium, acides gras, détergents non ioniques) et avec énormément de matières en suspension rejetées.

Les effluents sont donc caractérisés par une charge variable en fibres et en additifs en général peu solubles. La DCO de ces effluents est, en général, deux à trois fois plus

importante que la DBO₅. La concentration en pollution organique dissoute est particulièrement élevée dans le cas de fabrication à partir de vieux papiers.

I.3.2 Blanchisseries industrielles

Les eaux usées produites à partir des procédés de fabrication de cette industrie incluent des concentrations élevées des produits chimiques tels que l'hydroxyde de sodium, le carbonate de sodium, le sulfure de sodium, les bisulfites, le chlore ou le bioxyde de chlore élémentaire, l'oxyde de calcium, l'acide chlorhydrique, etc.. (Sumathi et accroché, 2006 cité par Bahar K. I. *et al.*, www.intechopen.com).

I.3.3 Eaux résiduaires

Les effluents résultants correspondant présentent les caractéristiques suivantes :

- Débit très important : entre 15 m³/t (pate mécanique) et 100 m³/t (pate chimique) avec une tendance à baisser ;
- Pollution insoluble importante (fibres et fibrilles, CaCO₃, argiles) caractérisées par une teneur non négligeable en matière en suspension « indécantables » (de l'ordre de 10 à 30% des MES) ;
- Pollution soluble variable suivant les procédés :
 - DBO₅ : entre 100 et 1000 mg /l;
 - DCO : entre 300 et 4000 mg/l (biodégradabilité très dépendante de la nature du bois : pins, feuillus) ;
 - Couleur importante et réfractaire aux procédés biologiques.

I.3.4 Impact de la pollution sur l'environnement

1. Contribution à la déforestation :

- ✓ Il faut 2 à 3 tonnes de bois pour fabriquer une tonne de papier classique. 250 000 hectares de forêt tropicale disparaissent chaque semaine à travers le monde. Cette superficie représente 25 fois celle de Paris (Eric D., 2010)

2. Emploi et rejet de substances toxiques dans la nature

- ✓ Le chlore a longtemps été utilisé par l'industrie papetière comme principal agent de blanchiment. Or les rejets de chlore élémentaire sont très polluants.

Afin de réduire cette pollution, de nouvelles techniques plus respectueuses de l'environnement ont vu le jour :

- ✓ le blanchiment sans chlore : aucune utilisation de chlore gazeux.
- ✓ le blanchiment sans chlore élémentaire : la pâte à papier est blanchie à l'aide de dérivés du chlore (dioxyde de chlore, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène) (Eric D., 2010).
- ✓ Les colorants rejetés par l'industrie papetière ont des effets néfastes sur l'environnement à court et à long terme comme le montre la Figure 2 ci-dessous.

3. Industrie grande consommatrice d'eau

- ✓ L'industrie papetière se classe au deuxième rang européen en consommation d'eau douce.
- ✓ Dans le processus de fabrication du papier, il faut de l'eau pour extraire la cellulose des fibres du bois. Pour palier ce problème, un nombre croissant de papetiers recycle l'eau en circuit fermé et la réutilise pour ses propres besoins (Commission européenne, 2001 cité par Eric D., 2010).

4. Industrie grande consommatrice d'énergie

- ✓ La production d'une feuille de papier nécessite environ 17 Watts heure (Wh). A titre de comparaison, la production de papier recyclé nécessite moins d'énergie, soit 12 Wh (Energy Star cité par Eric D., 2010).
- ✓ La production de papier consomme nettement plus d'énergie que celle nécessaire pour l'imprimer. Compte tenu de cette activité énergivore, le secteur est le premier utilisateur de biomasse, constituée de sous-produits du processus de production (liqueurs de cuisson, écorces).
- ✓ Entre 1980 et 2000, le remplacement progressif des énergies fossiles par la biomasse a permis de diviser par 2 la quantité de CO₂ émise par tonne de papier produite (CFIPCC cité par Eric D., 2010).

5. Industrie papetière et de l'imprimerie ;

Elle serait à l'origine de 1,05% des émissions globales de gaz à effet de serre (DAM cité par Eric D., 2010).

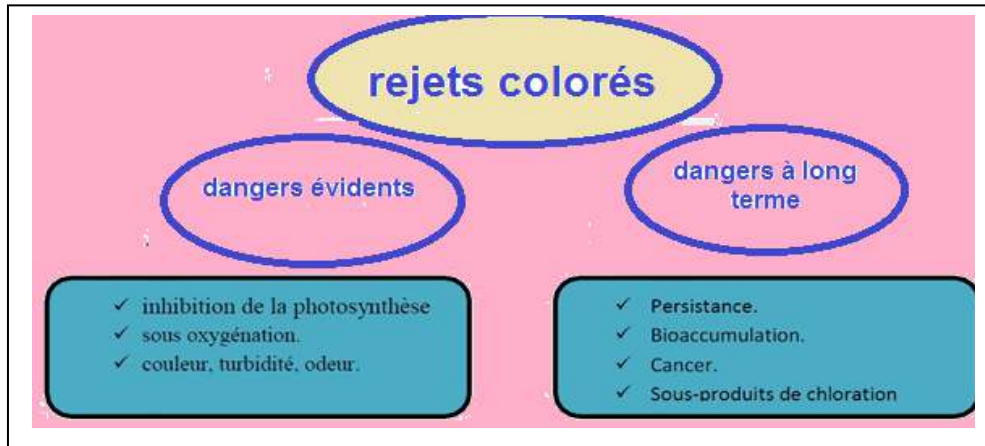


Figure 2 : Dangers des rejets textiles colorés (textiles et papeteries).

I.4 Traitement de la pollution industrielle

I.4.1 Procédés de traitement

Le terme « traitement d'eau » englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution.

Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories :

- Traitements physiques.
- Traitements thermiques.
- Traitements biologiques.
- Traitements chimiques.

Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série (Ayrat, 2009).

I.4.1.1 Traitements physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple l'adsorption, la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation et l'extraction (Tchobanoglous et Burton, 1991 cité par Ayril, 2009). Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables (Storck, 1994 cité par Ayril, 2009).

I.4.1.2 Traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération (N'guessan, 2010).

I.4.1.3 Traitements biologiques

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boue activée, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus, ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous formes solubles tels que les sucres, graisses, protéines, etc., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre (Ayril, 2009).

I.4.1.4 Traitements chimiques

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant (Ayril, 2009).

I.5 Adsorption

I.5.1 Critères de choix de l'adsorption

Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants. Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation et l'ozonation. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés (Robinson *et al.*, 2001 Cité par Bennani *et al.*, 2010).

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre (Bennani *et al.*, 2010).

Sachant que les encres (pigments) utilisés dans les industries de papier sont constituées essentiellement de colorants. De nombreux travaux ont prouvé que l'adsorption est l'une des techniques les plus performantes. Elle permet de traiter, en système monocomposé ou en mélange, les polluants organiques et/ou inorganiques.

Dans leurs travaux, Ababou et al. (2002) se sont intéressés à exploiter une diatomite d'origine marocaine dans l'élimination par adsorption de trois colorants (Rouge Drimarène, Jaune Maxillon et Bleu Méthylène) en mélange. L'étude cinétique a montré que le processus d'adsorption des colorants se déroule en une étape rapide au cours de laquelle 30% du RD, 70% du JM et 91% du BM sont adsorbés en moins d'une heure et que le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion inter et intraparticulaire. Par ailleurs, A partir des valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibre, la diatomite utilisée s'est avérée efficace dans l'élimination des colorants cationiques.

Dans leur recherche, Benguella et Aicha. (2008) ont étudié en mélange ternaire l'adsorption de trois colorants acides (Jaune Bezanyl, Rouge Bezanul, Vert Nylomine) utilisés dans l'industrie textile par la bentonite et le kaolin en solutions aqueuses. Ils ont trouvé qu'à l'équilibre la bentonite fixe les trois colorants mieux que le kaolin et que le VN reste le colorant le moins adsorbé sur les deux supports. Les résultats cinétiques d'adsorption ont été mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption ont été décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir.

En parallèle, Baghriche et al. (2008) ont proposé d'étudier l'adsorption du vert de méthyle sur charbon actif en « batch mode ». Les résultats montrent que ce dernier élimine 80 % du colorant dans 90 minutes. L'étude de l'influence de la température, l'agitation et la concentration initiale en substrat, ont permis de constater une amélioration sensible de la capacité et de la vitesse d'adsorption du vert de méthyle. Par ailleurs, l'adsorption du VM a été bien décrite par les modèles cinétiques de Langmuir et Freundlich.

Deux années plus tard, Bennani et al. (2010) ont étudié l'effet de la purification sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène, par deux argiles brute et purifiée. Les résultats expérimentaux montrent que la quantité de colorant adsorbée par chaque argile augmente avec le pH et avec la concentration initiale en colorant. Cette étude a montré aussi qu'un temps de 10 minutes, est suffisant pour éliminer 95% du colorant BM, Le mécanisme d'adsorption a été décrit par une cinétique du pseudo second ordre, et que les isothermes d'adsorption ont été décrites par le modèle de Langmuir.

Par sa part, Cheknane (2010), s'est intéressé à granuler une poudre de montmorillonite à piliers d'aluminium et de CTAB à l'aide d'un mélangeur granulateur à haut taux de cisaillement (diamètre des particules < 50 μm). Les grains obtenus ont été utilisés dans l'adsorption de deux colorants cationiques JB28 et VM. Les résultats montrent que ce dernier est mieux adsorbé que le JB28 que ce soit dans le système monosoluté seul ou dans le binaire. L'étude en mode dynamique a prouvé une relation inverse entre la taille de grain et le taux d'adsorption.

Récemment, Zermene (2011) a étudié l'adsorption des polluants organiques (acides humiques AH, 4-nitrophénol 4-NP, colorant jaune basique 28 JB28) et du cadmium (Cd) comme polluant inorganique modèle sur trois argiles organophiles pontées au fer, à l'aluminium ou au titane et deux oxyhydroxydes ferriques (goethite et hydroxyde de fer amorphe HFO). De cette étude, il a été conclu ce qui suit :

- La néoformation des oxyhydroxydes ferriques au cours de la synthèse de l'argile pontée au fer a été confirmée,
- En mélange binaire, les quantités adsorbées du 4-NP dans les deux couples (JB28, 4-NP) et (AH,4-NP) augmentent et dues à la présence des molécules JB28 et/ou AH comme co-adsorbat dans la solution,
- L'augmentation des quantités adsorbées des AH dans les mélanges binaires (JB28/AH) et (AH/4-NP) justifiée par l'effet synergétique.

La modélisation des résultats expérimentaux obtenus dans le système monocomposé simple a révélé que le modèle Freundlich est le plus représentatif avec des coefficients d'ajustement de l'ordre de 0,98. Alors que ceux obtenus dans système binaire ont été modélisés en utilisant les modèles compétitifs de Freundlich étendu (versions 1 et 2) et de Sheindorf.

I.5.2 Généralités sur les matériaux adsorbants :

I.5.2.1 Charbon actif

Les charbons actifs (CA) sont des adsorbants qui peuvent être fabriqués à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, doté d'une porosité très développée (d'origine végétale, animale ou minérale) (Rodriguez-Reinoso *et al.*, 1998 cité par N'guessan, 2010). Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignite, et en général tout composé organique (Slasli, 2002 ; Ayril, 2009). Les différentes caractéristiques du CA peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements d'eau et d'air. Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le CA est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques (N'guessan, 2010).

I.5.2.1.1 Procédés de fabrication :

Les procédés de production de charbon actif comportent généralement deux étapes : l'étape de carbonisation du matériau organique, suivie d'une étape d'activation chimique.

a) Pyrolyse ou carbonisation

La pyrolyse (la carbonisation) est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000 °C. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. La pyrolyse fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue

durant le processus d'activation. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé (Slasli, 2002).

b) Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon (Slasli, 2002). Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

- **L'activation physique** consiste en une oxydation à haute température (750-1000°C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.
- **L'activation chimique** est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand (Wigmans 1989 cité par Slasli, 2002).

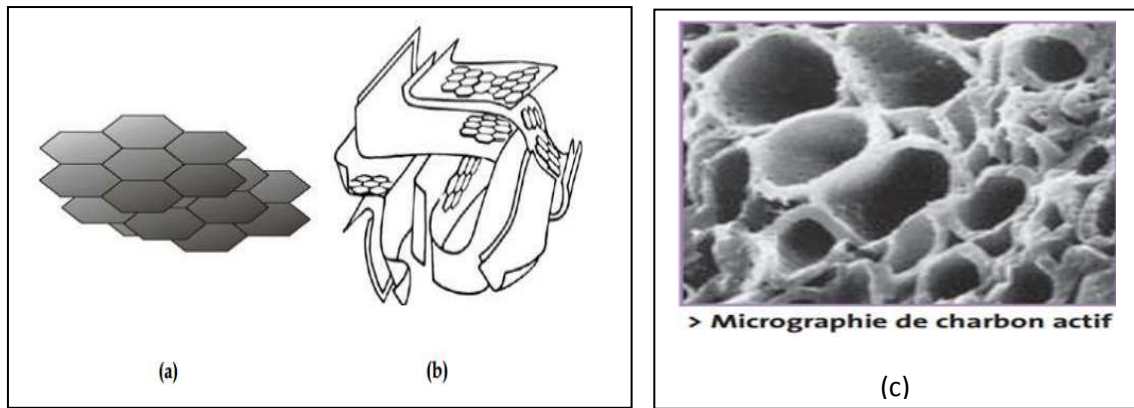


Figure 3 : Représentation d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) (N'guessan, 2010), (c) micrographie de charbon actif (INRS, 2005).

I.5.2.1.2 Structure

Le charbon actif présente une texture amorphe faite de microcristaux de graphite plus ou moins reliés entre eux. La structure interne est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » poly-aromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés d'empilement de graphènes. Comme l'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, l'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau (N'guessan, 2010).

I.5.2.1.3 Capacité d'adsorption

Les matériaux carbonés sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1 500 m²/g. Elle peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2 000 m²/g. Leur chaleur d'adsorption est en général plus faible que celle des autres adsorbants et donc leur régénération est plus facile.

I.5.2.1.4 Différentes formes de conditionnement des charbons actifs

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudés.

a) Charbon Actif en Grain (GAC)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



b) Charbon Actif en Poudre (PAC)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0,18 mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



c) Charbon Actif Extrudé

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Le charbon actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières (Moreno-Castilla, 2004, cité par N'guessan, 2010).



I.5.2.2 Argiles

Comme le charbon actif a un coût élevé et reste difficile à régénérer, c'est pourquoi plusieurs chercheurs se sont intéressés à la recherche d'autres types d'adsorbants efficaces et moins coûteux. Dans cette optique, l'utilisation de l'argile en tant qu'adsorbant présente un grand intérêt en raison de son efficacité, son coût accessible et son abondance (Rouliat, 2005 cité par Bennani *et al.*, 2010).

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés (Caillère et Henin., 1963). Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2 μ m environ (Millot, 1954).

Les argiles pourraient donc être des matériaux adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grandes capacités d'adsorption dues à leurs grandes surfaces spécifiques et à leurs charges de surface (Errais, 2011).

I.5.2.2.1 Généralités sur l'Attapulgite

L'attapulgite est une argile à base d'Aluminium, de Magnésium (Al–OH et Mg–OH) et de Silicate hydratés (Si–OH), présente dans la nature sous forme de fibres minérales (Niu *et al.*, 2009), (Qiaohui *et al.*, 2009).

À cause de sa structure spéciale, l'attapulgite peut être modifiée par un surfactant cationique et avoir des charges négatives permanentes sur sa surface. L'objectif étant d'accroître la rétention des contaminants et de retarder leur migration sur sa surface ou dans ses micro-canaux. C'est ainsi que substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques, des ions Si^{4+} par ceux Al^{3+} pour entraîne le développement de nouveaux sites d'adsorption chargés négativement capables d'adsorber les cations (Qiaohui *et al.*, 2009).

En dernière décennie, l'attapulgite a été intensivement étudiée comme adsorbant pour l'enlèvement des contaminants organiques et des métaux lourds à partir des solutions et des sols pollués par les métaux lourds dans l'environnement naturel. Les propriétés spécifiques ainsi que sa large répartition permettent à l'attapulgite d'être largement étudiée et utilisée comme adsorbant (Niu Zhiwei *et al.*, 2009).

I.5.2.2.2 Généralités sur la bentonite :

a) Définition

Le mot « bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile. Il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvétat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle à été découverte pour la première fois.

La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que fois de cendres volcaniques. Elle caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en base ; particulièrement en Mg et pH légèrement ou nettement alcalin (Bendou, 2009).

b) Structure de la montmorillonite

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les ions Si_4^+ sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (Caillère *et al.*, 1982, Bouchet *et al.*, 2000).

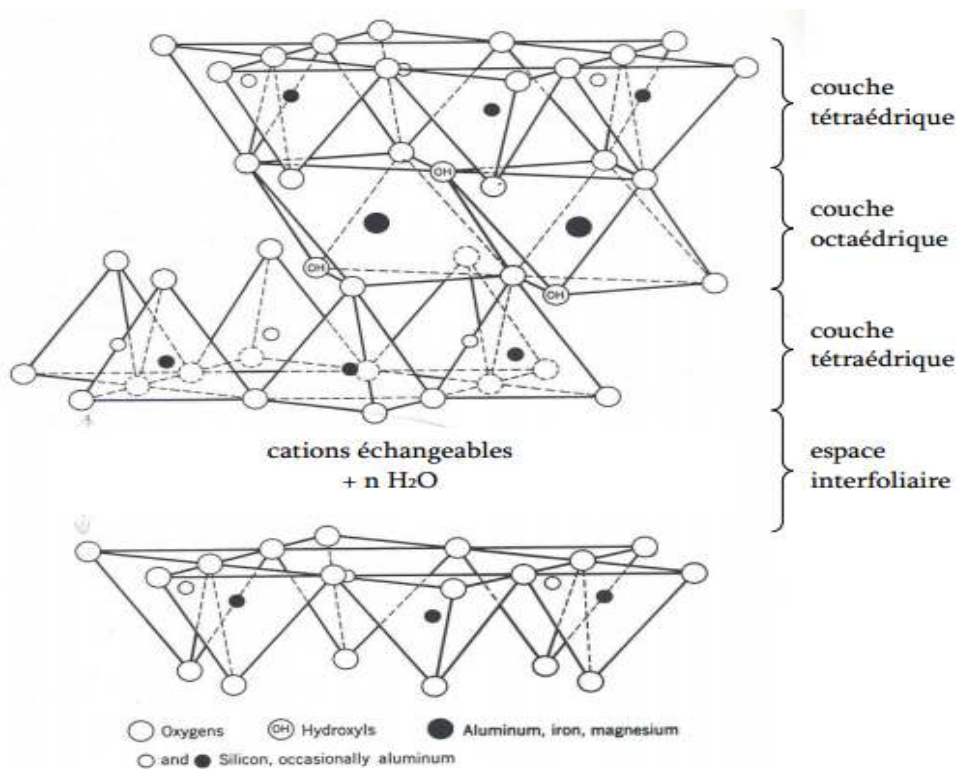


Figure 4 : Arrangement des octaèdres et tétraèdres dans un feuillet de montmorillonite (en haut de la figure). Une couche tétraédrique d'un second feuillet apparaît en bas de la figure.

Les surfaces siloxanes des deux feuillets se font face à travers l'espace interfoliaire, qui contient les cations échangeables et un nombre variable de molécules d'eau (Grim, 1968, cité par Bourg, 2004).

C) Propriétés de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

1. La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau (une grande dispersion).

Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter. Cette propriété spécifique est celle du gonflement.

2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH^- .
3. Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes. Elles présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.
4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières. Ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, loi du déplacement d'équilibre, etc.) (Bendou, 2009).

Matériel et méthodes

II.1 Introduction

Le travail se divise en deux grandes parties : La première partie concerne le contrôle de la pollution dans la zone d'étude, son impact sur l'environnement. La deuxième partie concerne le traitement de la pollution par adsorption en système discontinu.

Donc dans cette partie, on va décrire toute la procédure que nous avons suivie pendant la réalisation du travail ainsi que le matériel utilisé.

II.2 Lieux de prélèvement

Pour les prélèvements des échantillons d'eau de mer, nous avons choisi quatre points différents de façon à mieux inspecter le site étudié comme le montre le Tableau 2 ci-dessous. Parmi les caractéristiques qui conditionnent l'impact de la pollution sur le milieu marin, nous pouvons citer la température, le pH et la teneur en oxygène dissous...etc.). Ces paramètres varient, en effet, fortement en fonction de la saison.

Tableau 2 : Planning des séances de prélèvement.

Séances de prélèvement	Date
Première séance de prélèvement	18/02/2013
Deuxième séance de prélèvement	18/03/2013
Troisième séance de prélèvement	08/04/2013
Quatrième séance de prélèvement	30/04/2013

II.3 Prélèvements et échantillonnage

II.3.1 Prélèvement de l'eau

A) Echantillonnage

Le prélèvement des échantillons de l'eau de mer (eau de mer et rejet) a été réalisé avec des bouteilles et flacons en plastique. Avant chaque utilisation, il faut rincer la bouteille de prélèvement plusieurs fois pour bien homogénéiser le liquide. Le remplissage doit s'effectuer jusqu'à débordement afin d'éviter, à la fois, toute pénétration des bulles d'air et de pouvoir

les mettre dans un coffret isotherme (glacière). Le transport des échantillons dans les glacières s'effectue après étiquetage de chaque bouteille (date, heure, quantité, élément à analyser).

B) Transport et conservation des échantillons

Les échantillons d'eau de mer et de rejets sont transportés dans un coffret isotherme (glacière) dont la température ne dépasse pas 4 °C. A l'arrivée au laboratoire du CNRDPA. Les échantillons sont analysés immédiatement afin de minimiser le risque de contamination ou modification de composition et des caractéristiques des échantillons.

Pour les analyses de la DCO, métaux lourds, il faut ajouter un conservateur pour la conservation des échantillons. A ce stade, il faut rappeler que nous avons conservé chaque échantillon en nombre suffisant pour pouvoir effectuer les analyses des métaux et de la DCO. Ces dernières n'ont pu être effectuées à cause du manque de moyens.

Il est important de souligner que le stockage des échantillons a été réalisé après détermination de la teneur en oxygène dissous, du pH et de l'alcalinité in situ. Aussi, après l'élimination des matières en suspension qui, dans le cas du dosage des constituants solubles, doivent être séparées aussitôt que possible par filtration sur membrane (0,45 µm) pour éviter la fixation des éléments à l'état de traces sur les particules solides ou la mise en solution d'éléments fixés sur ces particules. La conservation de l'échantillon est assurée par acidification à pH 2 environ dans des flacons en verre ou en polyéthylène. Ainsi, une température de 4 °C convient pour le stockage de courte durée (quelques heures à quelques jours). Au-delà de cette température, il est préférable d'avoir recours à la congélation (Rodier *et al.*, 2005).

II.3.2. Prélèvement des sédiments

Comme le prélèvement du sédiment est destiné à l'analyse des métaux lourds, nous avons utilisé des sacs en polyéthylène. Les matériaux utilisés lors de chaque étape de l'échantillonnage et du prétraitement des sédiments (outil préleveur, contenants, tamis, ...) doivent être propres afin d'éviter toute contamination extérieure.

Une fois prélevés, les échantillons sont ensuite transportés dans un coffret isotherme (glacière) puis livré au laboratoire pour le prétraitement. Nous rappelons que le prélèvement ces sédiments de surface (2 à 3 premiers centimètres à partir de la surface)

(Schiavone et Coquery, 2011) s'effectue à proximité du point de rejets. Les deux autres prélèvements doivent s'effectuer un peu plus loin.

A l'arrivée au laboratoire du CNRDPA, les échantillons sont d'abord séchés puis congelés ($T < -80^{\circ}\text{C}$) puis séchés de nouveau dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA 1-2 LD, pendant 48 heures. Après cette étape, les échantillons sont tamisés d'une manière à récupérer la fraction la plus fine ($< 0,4 \text{ mm}$) puis minéralisés afin d'évaluer les teneurs en métaux lourds dans ces matrices.



Figure 5 : Schéma montrant le lyophilisateur utilisé (type CHRIST ALPHA 1-2 LD).

Pour le prélèvement des algues, nous avons suivi la même procédure. A noter que le séchage peut s'effectuer dans l'étuve sans congélation suivi de la minéralisation puis dosage des métaux lourds.

II.4. Mesure des paramètres physicochimiques

Les cinq paramètres (pH, Température, Oxygène dissous, Conductivité électrique et Salinité) ont été mesurés sur site par un multi-paramètre de marque WTW Wissenschaftlich, afin d'éviter toute modification et obtenir les valeurs les plus précises. Le principe consiste à tremper son électrode dans le rejet (ou dans l'eau de mer) et lire les valeurs affichées sur le cadran après stabilisation de l'affichage.



Figure 6 : Schéma montrant le multi-paramètre utilisé (type WTW W issenschaftlich).

II.5. Mesure des sels nutritifs (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , H_3PO_4)

Pour le dosage des sels nutritifs, nous avons suivi les protocoles d'analyse cités dans l'annexe. La lecture des résultats a été faite par un spectrophotomètre UV-Visible de marque JASCO V-630, en se basant sur les courbes d'étalonnage renouvelées chaque deux mois.



Figure 7 : Photo montrant le spectrophotomètre UV-Visible utilisé (JASCO V-630).

II.6 Analyse des échantillons (sédiments et algues)

II.6.1 Lyophilisation

Afin d'éliminer toute trace d'eau présente dans les sédiments et les algues à analyser, nous avons fait recours à la lyophilisation. Celle-ci permet, non seulement, de garder intact leur structure, mais aussi, de maintenir constantes leurs teneurs en matière organique et en matière minérale. Pour cela, nous avons séché nos échantillons dans un lyophilisateur de type CHRIST ALPHA 1-2 LD au niveau du laboratoire du CNRDPA pendant une durée de 48 heures.

a) Principe de la lyophilisation

La lyophilisation est une méthode qui consiste à sécher un corps imbibé d'eau par l'action conjuguée du froid et du vide. L'extraction de l'eau congelée se fait par la sublimation de la glace c'est-à-dire par le passage direct de la glace à l'état de vapeur sans passer par l'état liquide. En général, la lyophilisation s'effectue en trois phases : congélation de l'eau, sublimation de la glace et désorption de l'eau de constitution (Buchanan *et al.*, 1988).

II.7 Traitement de la pollution par adsorption sur des matériaux locaux

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à effectuer une étude d'adsorption en batch du Rouge Magenta (un colorant basique utilisé dans l'impression du carton par l'industrie TONIC) sur l'Attapulгите (Att), un géomatériau (GEO) et un charbon actif granulé (CAG). Cet adsorbat (une encre basique) a été choisie comme modèle représentant la pollution.

Le choix de ce colorant résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de l'industrie de papier (Tonic Emballage), qui est une source très importante de pollution dans la zone d'étude. Le Tableau 3 suivant donne la composition initiale du mélange du colorant utilisé.

Tableau 3 : Composition des solutions d'encres utilisées dans l'impression
(Document de Tonic Emballage).

produit	% des constituants (en poids)
colorant (base forte)	20
Diluant	75
Eau	5

Comme le colorant brut est très concentré, nous avons effectué une dilution de 10 000 fois. Ainsi donc, nous obtenons une concentration de 24 mg/l que nous avons conservé dans

un flacon sombre et à l'abri de la lumière afin d'éviter des éventuelles dégradations de ce colorant.



Figure 8: Photos montrant la solution préparée du Rouge Magenta.

II.7.1 Méthode de dosage

La méthode de dosage consiste à préparer une solution mère de concentration 24 mg/l à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH. Ces solutions sont renouvelées toutes les semaines.

Le colorant basique RM est dosé par spectrophotomètre UV visible JASCO V-630 à la longueur d'onde appropriée $\lambda_{\text{max}}=568$ nm obtenue par balayage entre 400 et 800 nm comme le montre la Figure 9.

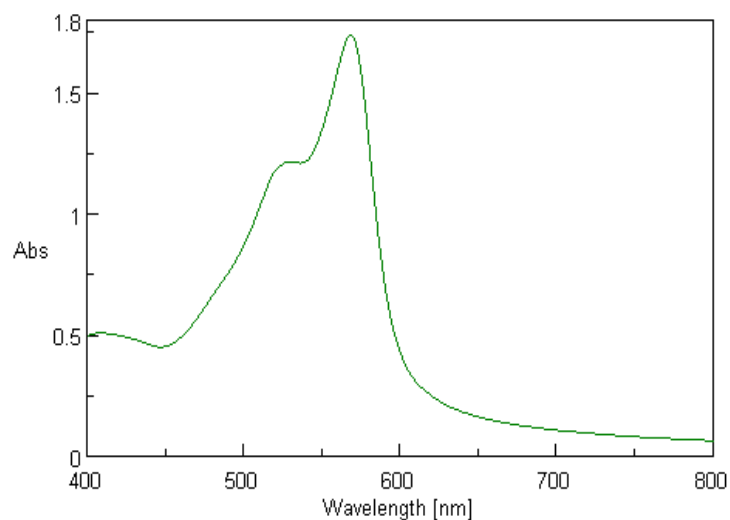


Figure 9 : Spectre d'absorption du Rouge Magenta dans le domaine du visible ; C (RM) = 24 mg/l, pH=7,9.

Afin de réduire le taux d'erreur établi par le traçage de la courbe d'étalonnage à cause de l'écart entre les faibles concentrations et les fortes concentrations, nous avons tracé deux courbes d'étalonnage pour les deux gammes de concentrations suivantes (de 0,18 à 1,5 mg et de 2,25 à 24 mg). Les courbes correspondantes montrant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en colorant Rouge Magenta (RM) sont présentées dans les Figures 10 et 11.

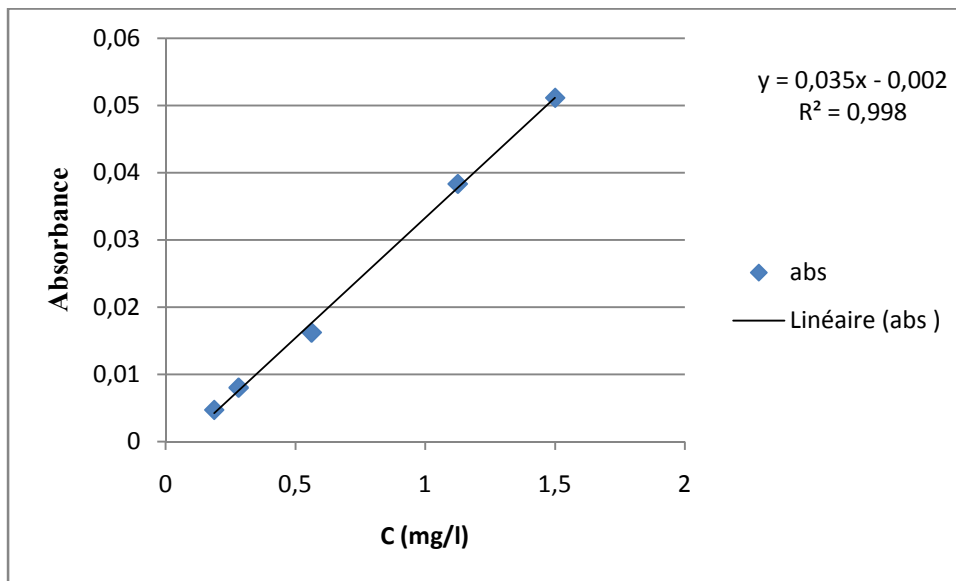


Figure 10 : Courbe d'étalonnage du Rouge Magenta à $\lambda_{\max} = 568$ nm dans la gamme de concentration (0,18 à 1,5 mg/l).

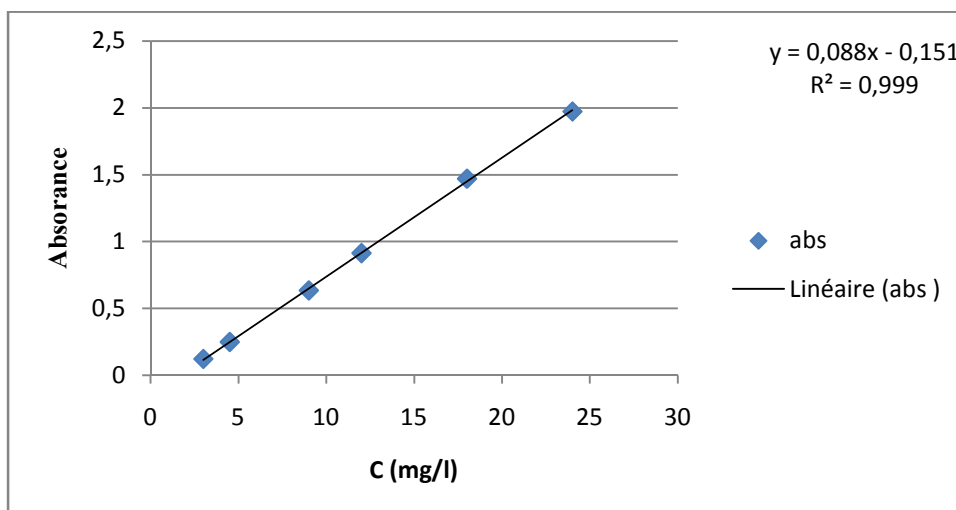


Figure 11 : Courbe d'étalonnage du Rouge Magenta à $\lambda_{\max} = 568$ nm dans la gamme de concentration (2,25 à 24 mg/l).

II.7.2 Protocoles expérimentaux d'adsorption en réacteur discontinu

II.7.2.1 Cinétiques d'adsorption

Cette étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact (ou temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de RM par le support adsorbant. L'opération expérimentale consiste à introduire dans une série de flacons de 250 ml des mêmes masses d'adsorbants ($m = 200$ mg) auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution du colorant RM ($V = 50$ ml). L'ensemble est placé sous agitation, à une température ambiante, dans un secoueur à des agitations de 170 rotations par minute (rpm).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 jusqu'à 24 heures de contact. Après filtration, les solutions sont analysées directement par spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde maximale appropriée du RM ($\lambda_{\max} = 568$ nm). La séparation solide-liquide est assurée grâce à la filtration sur des membranes Sartorius de porosité $0,45 \mu\text{m}$.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbes $Q = f(t)$.

Les rendements d'élimination de RM sont calculés directement à travers la relation suivante :

$$Q_t = \frac{V(C_0 - C)}{m}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_t : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

C_0 : Concentration initiale en solution de RM (mg/l).

C : Concentration en solution à l'instant t de RM (mg/l).

V : Volume de solution (l).

m : Masse d'adsorbant (g).

II.7.2.2 Effet de la masse d'adsorbant

L'adsorption des molécules du Rouge Magenta sur supports adsorbants est réalisée en réacteur discontinu. L'opération consiste à introduire des masses des supports adsorbants (attapulgite, géomatériau, CAG), variant de 100 à 1000 mg, auxquelles nous ajoutons des mêmes volumes (50 ml) de la solution micropolluante du RM ($C_o = 24$ mg/l). Ces flacons fermés sont placés dans un secoueur avec une oscillation de 170 rpm, pendant un temps de contact moyen de 4 heures au bout duquel l'équilibre adsorbant-adsorbat est supposé déjà atteint. Après séparation solide-liquide par filtration sous vide, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par la spectroscopie UV-Vis à la même longueur d'onde $\lambda = 568$ nm.

Les isothermes d'adsorption $Q = f(C_e)$ sont réalisées à température ambiante (25 ° C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons.

II.7.2.3 Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant une large gamme de pH : de 1 à 12. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 200 mg de matériaux adsorbants à 50 ml de la solution du RM (50 ml, 24 mg/l) à température ambiante. Le pH du système eau colorée - matériau adsorbant a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de H_2SO_4 pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

II.7.2.4 Effet de la concentration initiale en colorant

Une masse de 200 mg de chaque matériau a été ajoutée à 50 ml de chacune des quatre solutions du RM dont la concentration initiale est de 6 ; 12 ; 24 et 48 mg/l.

III. Echantillonnage et caractérisation de la pollution

S'étendant sur 149,23 km², la baie de Bou-Ismaïl recèle des ressources inestimables en poissons et mollusques ainsi qu'une activité aquacole non négligeable dont la qualité nous impose un suivi et une meilleure maîtrise des conditions de production.

Devant cet état de fait et dans le but d'adresser un état des lieux sur la pollution de l'eau de mer, des programmes de recherche et de surveillance ont été mis en place par le centre national de recherche et de développement de la pêche et de l'aquaculture « CNRDPA » en s'appuyant, à la fois, sur l'analyse des paramètres environnementaux (physico-chimiques et biologiques) et le dosage des polluants susceptible d'apporter une information intégrée sur l'état de l'écosystème aquatique. Dans cette partie relative à l'évaluation de l'état de la pollution de la zone d'étude (Bou-Ismaïl), nous avons ciblé, dans notre échantillonnage, des endroits où l'on soupçonne la présence de contaminants dans les eaux marines. L'objectif étant d'évaluer la contamination de l'eau de mer de la zone d'étude ciblée.

Dans un premier temps, nous avons commencé notre travail par une enquête sur le terrain. Nous avons effectué, en effet, quelques prélèvements et analyses de quelques échantillons prélevés du point de rejet direct des rejets industriels et domestiques en mer. Ces derniers sont évacués directement sans aucun traitement préalable. Ainsi que des échantillons d'eau de mer, de sédiments et d'algues.

III-1 Situation géographique et localisation du point du prélèvement

Pour localiser les points de prélèvements, nous avons utilisé le GPS (N: 36° 39' 3.53'' ; E: 2 41' 43.02'') pendant nos prélèvements dans la baie de *Bou-Ismaïl*.

Les Figures 12 et 13 ci-dessous montrent la localisation de la zone d'étude.



Figure 12 : Localisation de la zone d'étude.

III-2 Résultats de la caractérisation

Les paramètres physicochimiques ci-dessous pour mieux étudier la variation et l'évolution de la pollution en son devenir en milieu marin :

- Température, pH, oxygène dissous, salinité, et conductivité électrique
- Eléments nutritifs pour le milieu marin (NO_3^- , NO_2^- , H_3PO_4 , NH_4^+),

Les résultats correspondants obtenus sont regroupés dans les Tableaux 4 et 5 suivants :

Tableau 4: Résultats d'analyses physicochimiques des rejets étudiés.

	Rejet 1 18/02/13	Rejet 2 18/03/13	Rejet 3 08/04/13	Rejet 4 26/05/13	Norme OMS
pH	8,65	7,89	6,65	8,35	6,5-8,5
T (°C)	17	25	14,9	24,9	<30
NO_2^- (mg/l)	0,5827	0,9611	0,5174	0,5177	03,00
NO_3^- (mg/l)	0,03	0,0139	0,25	0,205	50,00
NH_4^+ (mg/l)	0,6095	1,5281	2,692	0,1786	01,50
H_3PO_4 (mg/l)	1,7748	2,1679	4,582	2,938	2
Salinité	1,4	1,5	3,6	1,7	-
CE (ms/cm)	3,03	3,01	6,66	3,41	1,250
OD (mg/l)	4,24	1,72	0,7	0,66	5

Tableau 5 : Résultats d'analyses physicochimiques de l'eau de mer de la baie de Bou-Ismaïl.

	P 1 18/02/13	P 1 18/03/13	P 3 08/04/13	P 4 26/05/13
pH	8,24	8,24	6,64	8,54
T (°C)	17	14,2	16,5	17,5
NO₂⁻ (mg/l)	0,086	0,0503	0,2498	0,23
NO₃⁻ (mg/l)	0,03	0,2194	0,062	0,272
NH₄⁺ (mg/l)	0,0225	0,3302	2,337	0,2077
H₃PO₄ (mg/l)	0,3677	0,1089	3,458	0,661
Salinité	17	37,1	26,2	35,5
CE (ms/cm)	3,47	57	41,5	54,4
OD (mg/l)	6,75	3,2	3,8	6,75





Figure 13 : Photos montrant les différentes pollutions de la zone étudiée.

III.3 Interprétation des résultats

III.3.1 Paramètres physicochimiques

III.3.1.1 pH

Le pH est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H^+). Des pH faibles (eaux acides) augmentent notamment le risque de présence de métaux sous formes ioniques plus toxiques. Par contre des pH élevés augmentent les concentrations d'ammoniac et sont donc toxiques pour les poissons.

L'examen de ces résultats montre que les valeurs de pH des rejets qui varient entre 6,65 et 8,35 sont en général dans les normes. Pour les échantillons de l'eau de mer, les valeurs du pH sont comprises 8,24 et 6,64. Ces derniers sont conformes aux normes fixées par l'OMS.

III.3.1.2 Oxygène dissous

Les concentrations en oxygène dissous constituent, avec les valeurs de pH, l'un des plus importants paramètres de qualité des eaux pour la vie aquatique. Les espèces de poissons sensibles peuvent être perturbées pour une teneur en oxygène inférieure à 4 mg/l. (De villers *et al.*, 2005) (valeur guide de l'OMS = 5mg/l cité par Aminot *et al.*, 1983).

Les teneurs en oxygène dissous trouvées pour les échantillons des rejets industriels sont comprises entre 0,66 et 4,24 mg/l. Ces résultats sont inférieurs à la norme (5 mg/l) alors qu'elles varient entre 3,2 et 6,75 mg/l pour les prélèvements d'eau de mer.

Cet appauvrissement en oxygène se produit lorsque les processus d'oxydation des déchets minéraux, de la matière organique et des nutriments consomment plus d'oxygène que celui disponible dans le milieu (De Villers *et al.*, 2005).

III.3.1.3 Température

La température de l'eau joue un rôle important notamment dans la solubilité des sels et des gaz dont, entre autres, l'oxygène nécessaire à l'équilibre de la vie aquatique. La valeur de ce paramètre est influencée par la température ambiante mais également par d'éventuels rejets d'eaux résiduaires chaudes. Des changements brusques de température de plus de 3° C s'avèrent souvent néfastes pour la vie aquatique (De Villers *et al.*, 2005).

Les valeurs de température des rejets enregistrées qui sont comprises entre 17 et 25 °C sont conformes aux normes (<30°C). Pour les échantillons d'eau de mer, les températures sont comprises entre 14,2 et 17,5°C et sont, elles aussi, conformes aux normes car elles sont liées à la température de la saison et donc admises selon la norme OMS.

III.3.1.4 Salinité

Parmi les facteurs du milieu, la salinité est certainement l'une des variables naturelles qui affectent le plus la répartition des organismes en milieu marin. Ses fluctuations peuvent en effet modifier considérablement leurs fonctions physiologiques et leur tolérance écologique (Cerveito *et al.*, 1995). L'eau de mer n'est pas potable et, en général, elle ne doit pas être bue par les êtres humains. Le sel en est le responsable : si l'on boit de l'eau de mer, à long terme la quantité d'eau nécessaire pour éliminer ces sels (grâce aux reins) devient supérieure à la quantité d'eau reçue par absorption d'eau de mer.

Les valeurs de la salinité des prélèvements d'eau de mer sont en généralement perturbées par les rejets industriels et domestiques. Les valeurs enregistrées de la salinité sont inférieures à la norme (35 g/l). Elles sont dues probablement à l'apport de grandes quantités de volumes d'eaux douces rejetés en milieu marin. Les prélèvements sont effectués, en effet, sont très proches des points de rejets industriels et domestiques.

Cette modification au niveau de la salinité pourrait forcément influencer la vie aquatique de ce milieu.

III.3.1.5 Conductivité électrique

La conductivité électrique (CE) est une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. Elle s'exprime généralement en millisiemens par mètre (mS/m) à 20 °C (De Villers *et al.*, 2005).

Les valeurs enregistrées des rejets varient entre 3,01 et 6,66 ms/cm et dépassent donc la norme fixée à 1,250 ms/cm. Ceci est lié, à fois, à la complexité de la composition ainsi qu'à la nature des rejets industriels déversés en milieu récepteur (la charge importante en sels minéraux venant des processus de fabrication du papier) (De Villers *et al.*, 2005). En ce qui concerne l'eau de mer, la conductivité est liée directement à la salinité de l'eau et les valeurs élevées de la CE sont donc logiques.

Dans ce contexte, les espèces aquatiques ne supportent généralement pas des variations importantes en sels dissous qui peuvent être observées par exemple en cas de déversements d'eaux usées (Devillers *et al.*, 2005). Dans ces conditions, la prolifération de microorganismes peut être réduite et provoque donc une baisse du rendement épuratoire (Metahri, 2012).

III.3.2 Sels nutritifs (substances eutrophisantes)

Les concentrations en nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), ammoniac ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) et phosphates sont dès lors des paramètres importants pour le suivi de la qualité des eaux de surface. Des concentrations de nitrates et de phosphates trop importantes induisent le phénomène d'eutrophisation (étouffement de la vie aquatique). Ces substances sont normalement générées par la minéralisation de la matière organique. Toutefois, présentes en trop grande quantité suite à des rejets intempestifs, elles favorisent la prolifération d'algues et de micro-organismes photosynthétiques qui réduisent la pénétration de la lumière dans les couches d'eaux profondes. Si ces algues et micro-organismes photosynthétiques produisent de l'oxygène le jour, ils en consomment la nuit et ces variations en concentration d'oxygène peuvent être fatales aux poissons. Par ailleurs, la décomposition des algues mortes induit également une consommation d'oxygène. Lorsque l'eau est trop peu oxygénée, les conditions d'anaérobiose risquent également de se traduire par une accumulation de composés ammoniacés et de nitrites susceptibles d'intoxiquer la faune et la flore (De Villers *et al.*, 2005).

III.3.2.1 Nitrites

Les concentrations des nitrites sont faibles par rapport à la norme (3 mg/l) et elles varient 0,9611 et 0,5174 mg/l. Les faibles concentrations en nitrites rencontrées au niveau des eaux usées de l'effluent étudié, pourraient être expliquées par le fait que l'ion nitrite (NO_2^-) est un composé intermédiaire entre deux formes qui lui sont liées, il provient soit d'une oxydation incomplète des ions ammonium, soit d'une réduction des nitrates (Rodier *et coll.*, 2005). Il est instable en présence de l'oxygène (Salama *et al.*, 2012). La source initiale de cet élément est due aux rejets urbains de toute la ville de Bou-Ismaïl qui sont évacués directement en mer sans aucun traitement au préalable.

III.3.2.2 Nitrates

Les nitrates sont les formes les plus stables de l'azote inorganique dissous (Rodier *et al.*, 2005). Les teneurs en nitrates (entre 0,0139 et 0,03 mg/l) dans les rejets sont conformes à la norme (50 mg/l). De même pour les échantillons d'eau de mer (0,062 et 0,2194 mg/l).

III.3.2.3. Ion ammonium

Les teneurs de l'ion ammonium des rejets industriels évoluent de la même façon que ceux dans l'eau de mer. Ceci est dû à l'enrichissement et à l'eutrophisation du milieu par cet élément apporté par les rejets urbains et industriels.

Ainsi donc, une augmentation du pH du milieu entraîne une augmentation de l'ammoniac particulaire NH_3 (un gaz soluble dans l'eau) extrêmement toxique pour la vie aquatique (Belhouchet, 2010). Dans ces conditions, les problèmes apparaissent à partir d'une concentration de 0,1 mg NH_3 /l (Lisec 2004 cité par De Villers *et al.*, 2005).

III.3.2.4 Phosphore

Les concentrations des rejets industriels en phosphore varient entre 1,7748 et 4,5820mg/l et elles s'échelonnent entre 0,1089 et 3,458 mg/l pour les échantillons d'eau de mer. Ces valeurs dépassent quelquefois la norme (2mg/l) et pourrait entraîner, en conséquence, des perturbations au niveau de l'eau de mer (Ménard F., cité par Benyakhlef *et al.*, 2007). Elle pourrait contribuer aussi au déclenchement de la prolifération des microalgues qui peuvent être dans la plupart des cas toxiques.

Il est clair que la source principale de cet élément est les rejets domestiques. Les phosphates interviennent dans la composition de nombreux détergents (détergents, rejets

industriels) et proviennent aussi de la décomposition de la matière organique. L'eutrophisation, quant à elle, peut déjà se manifester à des concentrations relativement basses en phosphates (50 µg/l) (De Villers *et al.*, 2005).

III.3.3 Bloom phytoplanctonique et prolifération de microalgues marines (bio-indicateurs de la pollution) :

Arrivés à ce stade, les valeurs enregistrées des différents paramètres physicochimiques étudiés indiquent clairement un enrichissement du milieu récepteur (eau de mer) avec ces éléments qui contribuent fortement à la prolifération des microalgues. Les sources de pollution, particulièrement d'origines urbaines ont été souvent invoquées comme facteur amplifiant le phénomène des eaux colorées. Ces microalgues sont alors favorisées et entraînent donc, soit des marées vertes de microalgues (*Enteromorpha* spp., *Ulva* spp... etc.) soit des fleurs d'eau de microalgues (marées rouges, brunes, ...) (Lassus *et al.*, 1978).

Durant notre enquête et suivi de la pollution de la baie de Bou-Ismaïl, nous avons constaté l'apparition de plusieurs grandes surfaces colorées de couleur orange sur toute la cote de Bou-Ismaïl comme le montre la Figure 14 ci-dessous; c'est la prolifération des microalgues flottant sur la surface de la mer. Ce phénomène est apparu Le lundi 08 avril 2013, correspondant à une journée caractérisée par une température élevée, une humidité faible, un bon ensoleillement et une mer calme non agitée. C'est à midi environ, où la température et la lumière atteignent leur maximum que ce phénomène a atteint son paroxysme.

Ceci prouve que le site étudié est atteint d'une pollution organique et inorganique dont les sources principales sont les rejets domestiques et urbains de la ville de Bou-Ismaïl.

Dans le but d'identifier l'espèce responsable du bloom phytoplanctonique, plusieurs analyses physicochimiques et microscopiques ont été réalisées. Les résultats physicochimiques correspondants sont regroupés dans le Tableau 6 suivant :

Tableau 6 : Résultats du prélèvement du bloom.

Date	T (°C)	O ₂ mg/l	pH	Cd (s/m)	Sal (mg/l)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	NO ₂ ⁻ (mg/l)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	H ₃ PO ₄ ²⁻ (mg/l)
08/04/2013	18	10,02	6,84	51,3	33,5	0,0789	0,137	0,1169	-



Figure 14: Photos montrant la coloration brunâtre des eaux marines causée par le bloom et la prolifération des microalgues.

Les résultats sous forme d'images microscopique réalisée au niveau du laboratoire centrale du CNRDPA par emploi du microscope inversé sont donnés la Figure 15 suivante.

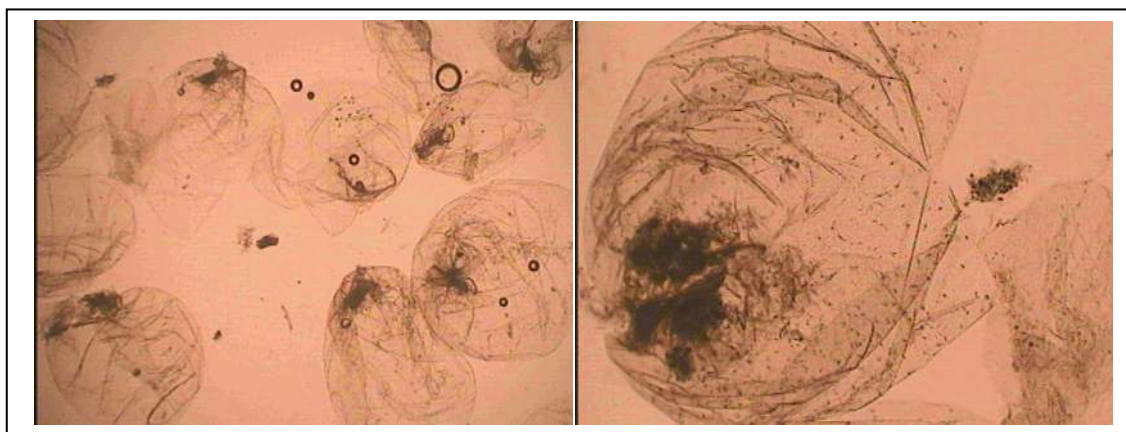


Figure 15: Photos obtenues par microscope optique inversé montrant l'existence de (l'espèce *Karenia brevis*).

Selon François, (2008), le bloom est un phénomène de prolifération du plancton dans un biotope aquatique et qu'il survient généralement au début du printemps. L'enrichissement des milieux aquatiques en éléments nutritifs en particulier en phosphore (produits par l'agriculture intensive ou le développement de zones touristiques et des rejets domestiques) conduit, non seulement, à la prolifération des végétaux mais aussi à des efflorescences de cyanobactéries, encore appelées blooms (Prygiel *et al.*, 2011).

Ces algues causent généralement des mises à mort principales de poissons et à la détresse respiratoire humaine. Elles peuvent également causer des maladies à travers la

consommation des mollusques. Cette espèce produit les toxines chimiques efficaces qui sont nocives aux poissons et aux mammifères (Magaña *et al.*, 2002).

Les toxines produites par ces micro-algues s'accumulent dans les tissus des bivalves filtreurs jusqu'à des concentrations parfois mortelles pour l'Homme. De plus, ces toxines ne s'éliminent pas à la cuisson. Ces micro-algues contaminent généralement les écosystèmes à long terme, car la plupart sont capables de produire des kystes de résistance qui se déposent dans les sédiments en attendant des conditions plus favorables (Chambouvet et Guillou., 2009).

Le deuxième bloom enregistré a touché la zone d'étude et toute la baie d'Alger (Reghaia, Boumerdes et Bou-Ismaïl). Il a été signalé en fin du mois de Juillet et qui a persisté pendant plus d'une semaine. Ce bloom est causé par deux espèces microalgales Cocolithophoridées.

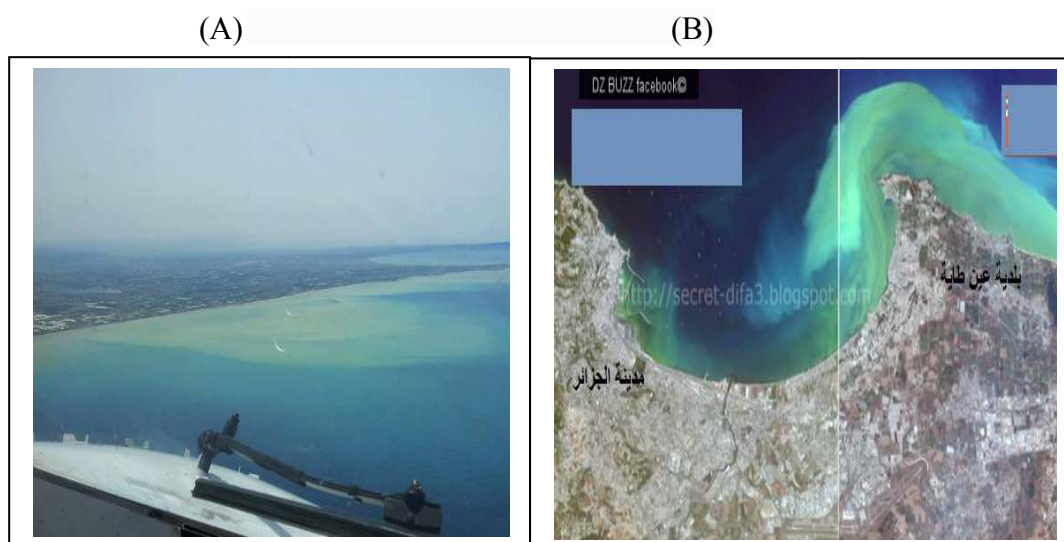


Figure 16 : Photos montrant un site touché par bloom (A), Image satellitaire du site (B).

En conclusion, il est à noter que presque tous les observateurs s'accordent sur le fait que les eaux colorées apparaissent après une période assez prolongée de fortes températures de l'air et de l'eau, coïncidant avec l'absence d'agitation de la masse d'eau. Les eaux rouges apparaissent souvent lors d'un abaissement de salinité dû à des apports d'eaux douces terrigènes ou à une forte pluviosité précédant l'eau colorée. Les dinoflagellés ont souvent été considérés comme aptes à bien se développer à des concentrations extrêmement faibles de nitrates et de phosphates. Ces sels nutritifs sont, en effet, nécessaires au développement du phytoplancton.

Nous pouvons confirmer donc que l'écosystème marin de la zone d'étude est atteint par une pollution organique et inorganique causée par les rejets urbains non traités et qui conduit à la prolifération des microalgues qui sont souvent toxiques pour l'être humain, la faune et la flore marine.

III.3.4 Analyse des métaux lourds dans les sédiments marins et la biote

Pour mieux conclure sur l'état des lieux de la zone d'étude, il est intéressant de doser quelques polluants chimiques dans les sédiments marins et la biote (poissons, mollusques ou algues). Malheureusement, et par manque de moyens nous n'avons pas pu réaliser que quelques analyses sur les métaux lourds relatives aux échantillons d'eau de mer et de rejets. Nous avons pu effectuer aussi d'autres analyses sur trois échantillons de sédiments et un échantillon d'algues marines.

Les résultats obtenus sont résumés et dressés dans le Tableau 7 et tracés en courbes sur la Figure 17 ci-dessous.

Tableau 7: Analyses des quatre métaux dans les sédiments et dans l'algue.

Métal	Algue (mg/kg)	Sédiment 1 (mg/kg)	Sédiment 2 (mg/kg)	Sédiment 3 (mg/kg)
Cu	270	300	540	420
Pb	1211	1781	1608	1790
Ni	97	108	340	226
Zn	65	87	275	107

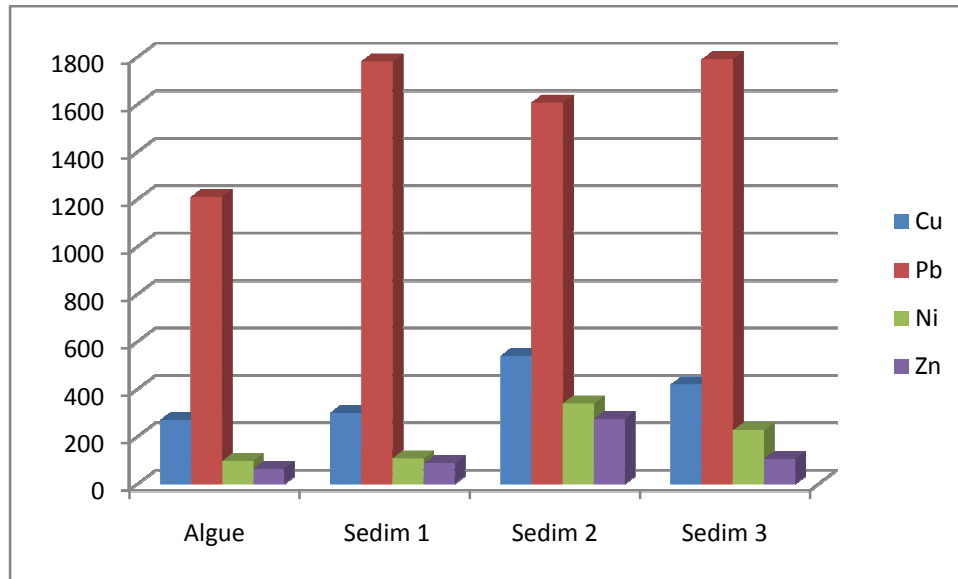


Figure 17 : Teneur en métaux lourds dans les matrices sédiments et algues de la baie de Bou-Ismaïl.

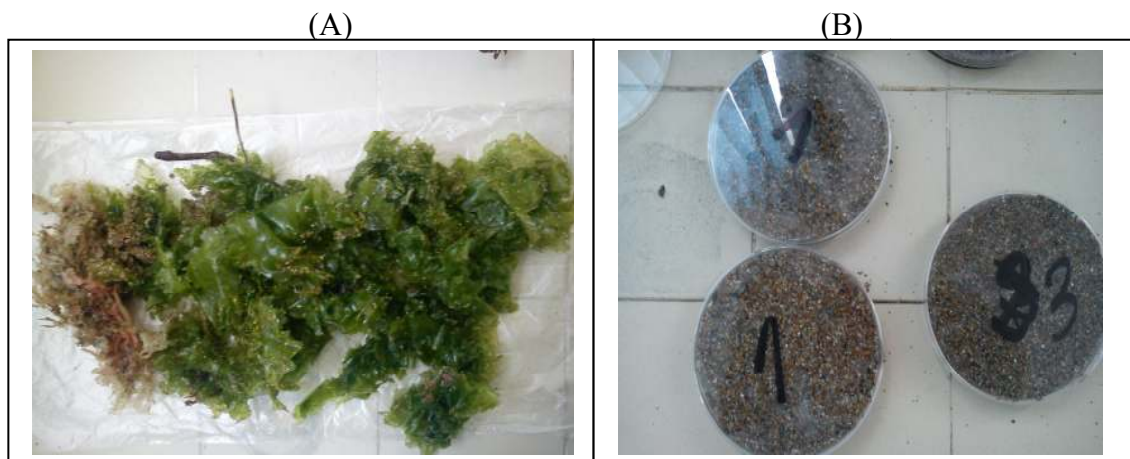


Figure 18 : Echantillons d'algues et de sédiments analysés.

(A) : Algues vertes ; (B) : Sédiments marins

L'examen de ces résultats montre clairement une forte contamination métallique de l'écosystème notamment dans les sédiments marins. Cet excès en métaux est dû aux rejets industriels chargés particulièrement en métaux lourds. A travers ce constat, il serait donc nécessaire de procéder à un traitement des effluents pollués en amont de l'écosystème marin.

IV. Traitement de la pollution par adsorption sur trois matériaux

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à effectuer un traitement physicochimique des effluents liquides issus de l'industrie du papier et de l'emballage TONIC.

Pour cela, nous avons choisie d'appliquer trois types de matériaux adsorbants pour nos essais sur un rejet réel issu de l'unité de fabrication du papier TONIC sis à Bou-Ismaïl.

Il s'agit d'une argile locale nommée attapulgite (Att), d'un géocomposite (GEO) préparé par une argile bentonitique et un charbon actif local et enfin un charbon actif granulé (CAG) préparé à partir d'un déchet végétal les noyaux d'olives. Dans un premier temps, nous avons utilisé comme adsorbat (système monocomposé simple) un colorant nommé «Rouge magenta » utilisé par TONIC emballage dans le processus de fabrication du papier.

Notre étude est articulée sur trois grandes parties :

- une étude sur l'influence de la masse de l'adsorbant sur la rétention de polluant,
- une étude sur l'influence du pH de la solution
- une étude cinétique sur le temps de contact.

IV.1 Effet de la quantité d'adsorbant

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la masse du matériau adsorbant sur la rétention du colorant utilisé. C'est pourquoi, nous avons d'abord déterminé la masse optimale nécessaire correspondant à la capacité de décoloration maximale de l'effluent (RM).

Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure 19 suivante

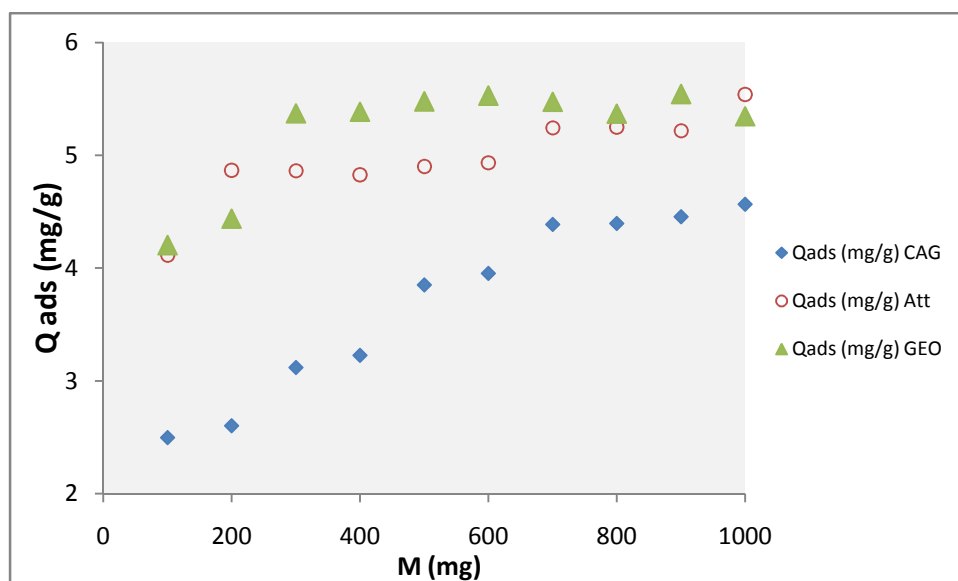


Figure 19 : Influence de la masse des adsorbants (CAG, Att, géo), sur l'adsorption du RM (t = 4 h; C = 24 mg/l; pH = 7,9).

L'examen de ces courbes montre que la quantité de colorant adsorbée augmente dans le même sens que l'ajout d'adsorbant. Ce comportement peut être dû à l'augmentation du nombre de sites actifs d'adsorption apporté par le support adsorbant. Nous constatons aussi que les quantités adsorbées du RM par les trois adsorbants utilisés augmentent au fur et à mesure que les masses d'adsorbants augmentent. Elles sont plus importantes pour les masses les plus élevées. Pour des masses allant de 100 à 1000 mg, elles augmentent de l'ordre de 4,11 à 5,53 mg/g pour Att et de 4,2 à 5,34 mg/g pour GEO alors qu'elle varie seulement de 2,5 à 4,5 mg/g pour le CAG.

L'examen de ces courbes montre aussi que la masse optimale pour chaque matériau est de l'ordre 200, 300 et 700 mg pour Att, GEO et CAG respectivement, au-delà de cette masse il y a apparition d'un plateau de saturation. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules qui empêchent la fixation du colorant sur les sites d'adsorption d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant (Gupta *et al.*, 2005; Tsai *et al.*, 2007 cité par Bennani *et al.*, 2010)

Pour ce paramètre, nous pouvons donc proposer la séquence préférentielle suivante :

$$\text{CAG} < \text{Att} < \text{GEO}$$

IV.2 Cinétiques d'adsorption

Cette partie concerne l'influence du temps d'agitation (ou bien le temps de contact) sur la rétention du polluant par chaque adsorbant. L'objectif étant d'identifier le temps optimal relatif à la meilleure fixation de l'adsorbat. Les cinétiques d'adsorption du RM sur les trois supports utilisés ont été réalisées à pH initial de la solution ($\text{pH} = 7,9$) avec une concentration initiale de 24 mg/l et une masse d'adsorbant de 200 mg.

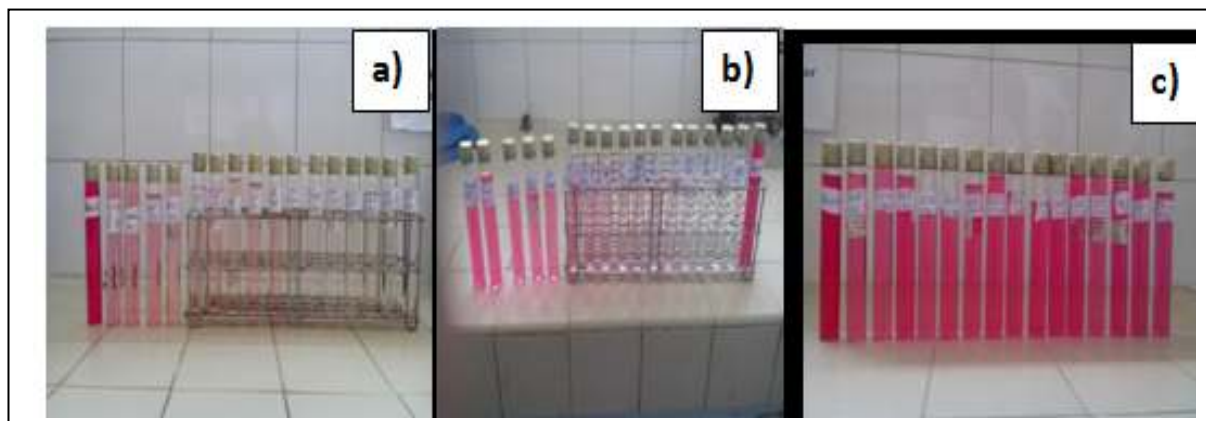


Figure 20 : Photos montrant les différents échantillons avant et après les tests cinétiques d'adsorption du RM sur ;

a) Att; b) GEO; c) CAG.

Les résultats d'analyse des différents échantillons sont dressés sous forme de courbes cinétiques $Q = f(t)$. Ils sont donnés dans la Figure 21 suivante.

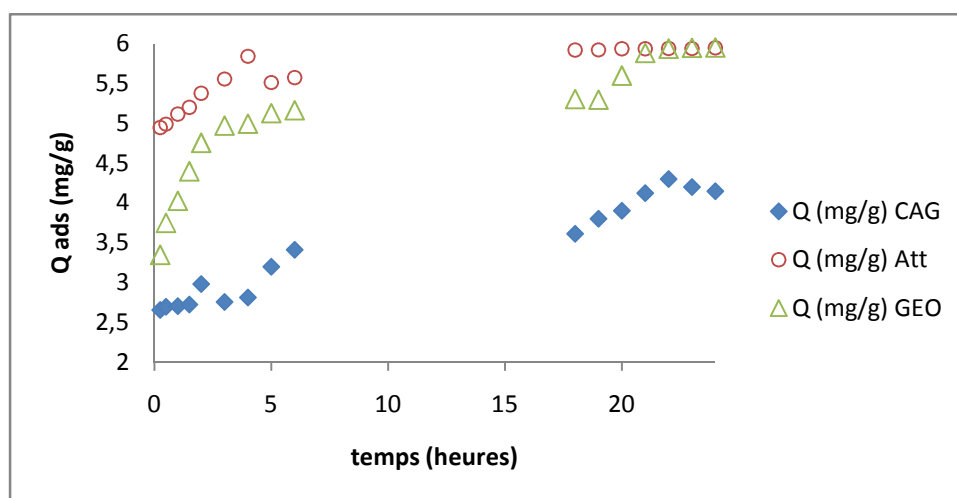


Figure 21: Cinétiques d'adsorption du RM sur les trois matériaux (CAG, Att, GEO), ($C_0 = 24 \text{ mg/l}$; $m = 200 \text{ mg}$; $\text{pH} = 7,9$).

L'examen de ces résultats permet de tirer les conclusions suivantes :

-Les vitesses d'adsorption varient rapidement en fonction du temps de contact notamment avec les solides Att et GEO. Elles passent au début du processus de 3 à 4 mg/g jusqu'à 5 à 5,55 mg/g pour des temps de contact allant 15 à 180 min. au-delà de ce temps il y'a apparition d'un état de pseudo équilibre.

Les quantités fixées par chaque matériau sont de lors de 5,55 et 5 mg/g correspondant à un rendement de 93 et 83 % respectivement pour les matrices Att et GEO. Pour le CAG par contre elle n'est que de 4,30 mg/g correspondant à un rendement de 72 %.

IV.3 Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel et il faut le prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant (Yeddou *et al.*, 2012).



Figure 22 : Photos montrant les différents échantillons obtenus après variation du pH

a) Att; b) GEO ; c) CAG.

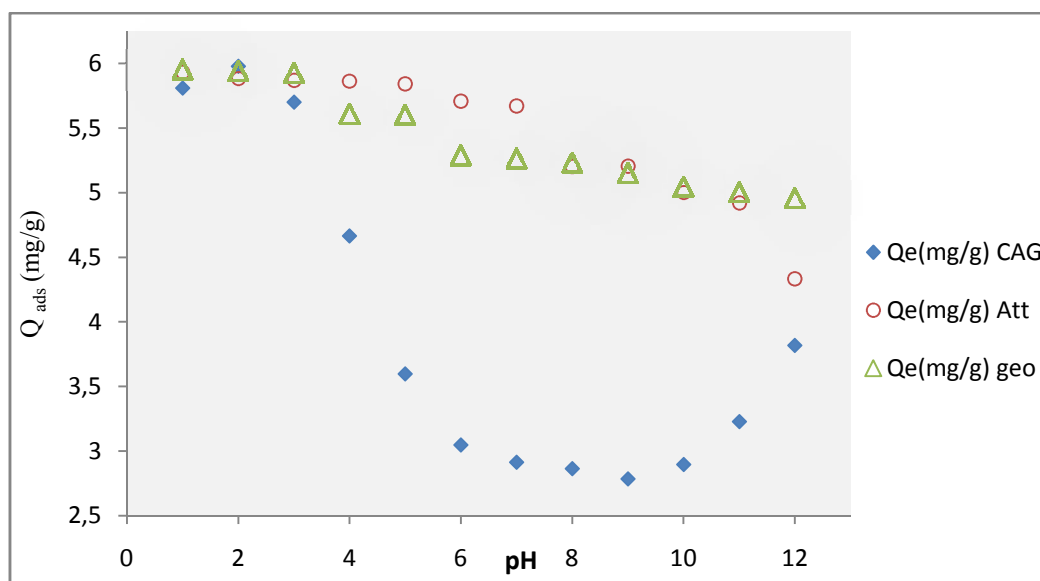


Figure 23: Evolution de la quantité adsorbée du RM sur Att, GEO et CAG en fonction du pH

$$(C_0 = 24 \text{ mg/l}, m = 200 \text{ mg}, t = 4 \text{ h})$$

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant (Yeddou et al., 2012).

Les courbes de la Figure 23 montrent que l'adsorption du RM est favorable dans un milieu acide pour les trois matériaux. La quantité adsorbée est de l'ordre de 6 mg/g correspondant à un rendement de 98 % pour un pH égal à 1, et elle passe à 4,33 mg/g, 4,96 mg/g et 3,81 mg/g correspondant à 72 %, 82 % et 64 % pour l'Att, le GEO et le CAG respectivement. Ceci est lié forcément à la nature du colorant et à la charge surfacique de chaque matériau. En milieu aqueux, le pH du RM est de 7,9. C'est donc un colorant anionique.

En milieu acide l'adsorption du RM par les trois matériaux peut être expliquée par l'échange cationique entre leurs surfaces chargées positivement et les ions H^+ de la solution, plus le pH augmente plus le nombre des ions H^+ échangeables diminue et par conséquence diminution de la quantité adsorbée du RM.

La décroissance de la quantité adsorbée du RM par les matériaux étudiés à pH basique peut être expliquée en termes de pH_{pzc} . Comme les surfaces des trois matériaux sont chargées négativement au pH étudié ($pH > pH_{pzc}$), il y'aura des répulsions électrostatiques entre les anions du RM et les surfaces des matériaux qui s'intensifient avec l'accroissement du pH. Par

contre en milieu acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$), l'adsorption s'effectue par effets électrostatiques entre les anions du RM et les sites de surfaces des supports adsorbants chargés positivement. Ainsi donc, les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte (Lamri, 2010 ; www.ird.fr; Qiaohui *et al.*, 2009 ; Niu *et al.*, 2009).

IV.4 Effet de la concentration initiale en colorant

Nous présentons par la Figure 24 les résultats relatifs à l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale.

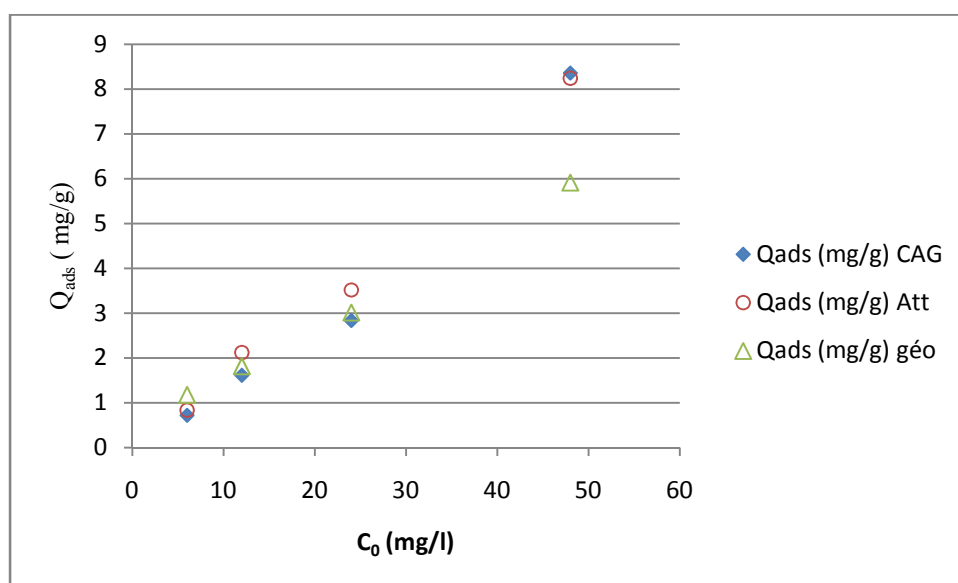


Figure 24 : Effet de la concentration initiale en colorant sur l'adsorption du RM par les trois matériaux (Att, CAG, GEO) , ($t = 4\text{h}$; $V = 50\text{ ml}$; $m = 0,2\text{ g}$).

La figure 24 montre l'influence de la concentration initiale du RM sur la capacité d'adsorption (la masse du support étant fixe). Nous constatons que celle-ci croît en même temps que la concentration en colorant pour les trois substrats.

Ceci peut être expliqué par l'augmentation du gradient de concentration en colorant entre la phase extérieure (solution) et intérieure (les pores) des matériaux adsorbants. Ceci implique aussi une migration des molécules du RM vers les pores du substrat afin de créer un équilibre entre les deux phases.

A la lumière des résultats ainsi obtenus, nous pouvons classer les efficacités des trois matériaux utilisés envers la décoloration du RM selon l'ordre séquentiel suivant :

$$\text{GEO} \geq \text{Att} > \text{CAG}$$

Ainsi donc, plus la taille de particule du support adsorbant est petite plus le poids devient moins important et plus la surface externe par unité de masse est importante. Ceci permet donc une agitation facile de la suspension.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette étude qui fait partie d'un ensemble de travaux dans le cadre d'un grand projet de recherche au CNRDPA a été de caractériser un effluent industriel liquide et son impact sur l'environnement. Ainsi, une méthode de traitement approprié (décoloration par adsorption sur trois matériaux (GEO, Att, CAG) a été proposée.

Les résultats expérimentaux obtenus, ont permis d'extraire les renseignements suivants :

- Les paramètres tels que (T, pH, salinité, NO_2^- et NO_3^-) dans les eaux et les rejets répondent aux critères de normes.
- Contrairement les paramètres (CE, NH_4^+ , $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$ et métaux lourds) sont supérieurs aux normes. Ces résultats qui indiquent clairement une pollution organique montrent que le milieu récepteur est très menacé.
- Une très forte contamination métallique surtout plombique des sédiments et biote marines de la zone d'étude.

Les résultats relatifs aux processus d'adsorption du RM sur les trois matériaux permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Les temps d'équilibre d'adsorption pour l'Att, le GEO et le CAG sont respectivement de l'ordre de 4 ; 5 et 6 h.
- L'étude de l'influence du pH de la solution sur la rétention du RM par les trois adsorbants montre que le domaine du pH acide présente les conditions optimales d'élimination.
- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant (RM).

Au terme de ce travail, il est souhaitable de poursuivre cette étude par les propositions suivantes :

- Effectuer des analyses des (HAP, MES, DCO, DBO5, Azote Kjeldahl et métaux lourds) par des prélèvements dans différents niveaux d'eau de mer, suivant une radiale verticale, ainsi qu'une autre horizontale par rapport à la côte.

- Suivre et contrôle de la pollution en amont :

Une simple décantation peut éliminer une fraction importante de rejet (matières décantables), suivie d'une coagulation/floculation (matières en suspension), puis une adsorption pour éliminer les matières les plus fines (matières organiques et/ou inorganiques).

A

Ababou N., Meziane D., Kherbeche A., Chaqroune A., 2002. Etude de l'adsorption de colorants textiles sur une diatomite marocaine. *Phys. Chem. News* 6 (2002) 130-134 PCN 130.

Alturkmani A., Industrial wastewater. www.4enveng.com. Environmental Consultant – Industrial City of Hassia – Homs Environmental Engineering Website Manager.

Aminot A., Chaussepied M., 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin, CNEXO.

Ayral C., 2009. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif.

B

Bahar K.I., Cetecioglu Z., Orhan I., www.intechopen.com. Pollution Prevention in the Pulp and Paper Industries. Bogazici University, Institute of Environmental Science, Istanbul, Istanbul Technical University, Environmental Engineering Department, Istanbul, Turkey.

Baghriche O., Djebbar K., Sehili T., 2008. Etude cinétique de l'adsorption d'un colorant cationique (vert de méthyle) sur du charbon actif en milieu aqueux. *Sciences & Technologie A – N°27 Volume-B, Juin.* (2008), pp. 57-62.

Belhouchet N., 2010. Contribution a l'élimination de l'ammoniac ionique en pisciculture. *mémoire de magister*, ENSSMAL.

Bendou S., 2009. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de magistère.

Benguella B., Aicha Y.N., 2008. Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Laboratoire du chimie inorganique et environnement, Département de chimie, Faculté des sciences, Université de Tlemcen, 13000 Tlemcen.*

Bennani K.A., Badia M., Mohsine H., Mina B., Yaacoubi A., 2010. Élimination du colorant basique "Bleu de Méthylène" en solution aqueuse par l'argile de Safi; *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 23, n° 4, 2010, p. 375-388.

Benyakhlef M., Saïd N., Belghyti D., 2007. Caractérisation des rejets liquides d'une conserverie de poissons. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, **146**, 225-234.

Bouchet A., Meunier A., Sardini P., 2000. Minéraux argileux, Edition Eyrolles.

Bourg I.C., 2004. Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : Transport diffusif des traceurs ioniques (Na⁺, Sr²⁺, Cs⁺ et Cl⁻) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite.

Buchanan, Sally A., 1988. Lutte contre les sinistres dans les bibliothèques et les archives - prévention, prévision, sauvetage : une étude RAMP accompagnée de principes directeurs. Paris : Unesco.

C

Caillère S, Henin S., 1963. Ménéralogie des argiles, Masson et Cie.

Caillère S., Hénin S., Rautureau M., 1982. Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physicochimiques Tome II, Edition Masson, Paris.

Calvete T., Lima E.C., Cardoso N.F., Vaghetti J.C.P., Dias S.L.P., Pavan F.A., 2010. Application of Carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. J. Environ. Management, **91(8)**: 1695-1706.

Cerveito G., Pagano M., Gaudy R., 1995. adaptation de la salinité chez le copepode *artia clausi*. J. Rech. Océanogr. Vo/20, n01 et 2: 42-49 42.

Chambouvet A., Guillou L., 2009. Les Amoebophrya, parasitoïdes de dinoflagellés toxiques, Centre national de recherche scientifique (CNRS), Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France.

Cheknane B.; 2010. Etude de la granulation de supports hydrophobe à base d'argiles pontées et matériau inerte : Application à la mobilité et l'adsorption dynamique. *Thèse de doctorat université Saad DAHLEB Blida*.

D

De villers Juliette, Squilbin Marianne, Yourassowsky Catherine, 2005. Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général, Bruxelles.

Document de Tonic Emballage.

E

Eric D., 2010. www.ecoinfo.cnrs.fr. Les impacts de la fabrication du papier.

Errais E., 2011. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. *Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg*.

F

France S., 1968. Incidences de la pollution sur la vie marine. *Science et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit., no 169*.

François R., 2008. Dictionnaire encyclopédique des sciences, de la nature et de la biodiversité, DUNOD, Paris.

G

Gomella C., Guerree H., 1978. Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées. *Edition Eyrolles Paris*.

Goshadrou A., MohebA., 2010. Continuous fixed bed adsorption of C.I. Acid Blue 92 by exfoliated graphite: An experimental and modeling study. *Desalination, 269(1-3): 170-176*.

H

Hairul N.A.H., Kelly L.K.M., 2011. Adsorption of Basic Red 46 by Granular Activated Carbon in a Fixed-bed Column . *International Conference on Environment and Industrial Innovation, IPCBEE vol.12 (2011) © (2011) IACSIT Press, Singapore*.

Hakan D., İlknur D., Belgin K., Fatma T., 2008. Adsorption of Textile Dye onto Activated Carbon Prepared from Industrial Waste by ZnCl₂ Activation. *Environmental Application & Science, Vol. 3 (5): 381-389*.

Han M.H., Yun Y.S., 2007. Mechanistic understanding and performance enhancement of biosorption of reactive dyestuffs by the waste biomass generated from amino acid fermentation process. *J. Biochem. Eng, 36: 2-7*.

Hanchang S., www.eolss.net. Point sources of pollution: local effect and it's control-vol.1-Industrial Wastewater-Types. Amounts and Effects-. *Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, China*.

I

INRS (Paris), 2005. Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Adsorption ED 4263, 1^{ère} édition.

J

Jean G.N et Bull J.L.B., 1981. Impact des rejets urbains sur le milieu marin, Le cas de la ville de Concarneau. *Liaison Labo. P. et Ch.-112- mars-avril 1981- Env.I- 5.*

L

Lamri NAIDJA, 2010. Elimination du colorant Orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ; *mémoire de magistère*. UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE.p104

Lassus P., Maggi P., Bessiniton C., 1978. Les phénomènes d'eaux colorées de la baie de seine.

LEM. Laboratoire d'Etudes Maritime, 1998. Etude de délimitation d'une zone d'extraction de sable en baie d'Alger.

M

Magaña H.A., Contreras C., Tracy A., 2003. A historical assessment of *Karenia brevis* in the western Gulf of Mexico, Villareal, Marine Science Institute, The University of Texas at Austin. *Harmful Algae* **2**: 163–171.

Metahri M.S., 2012. Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphrée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. *Thèse de doctorat U.M.M.T.O.*

Michel M., et Roger K., 1995. Contamination chimique en milieux aquatiques, 1^{ère} partie.

Michel M., 1999. Pollution diffuse : du bassin versant au littorale.

Millot G, 1954. Géologie des argiles, Tome 1, Masson.

N

N'guessan J.K., 2010. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, *Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.*

Niu Z., Fan Q., Wang W., Xu J., Chen L., Wu W., 2009. Effect of pH, ionic strength and humic acid on the sorption of uranium (VI) to attapulgite, **67** (2009) 1582–1590.

P

Prygiel E., Charriau A., Descamps R., Billon G., 2011. Impact d'un traitement à la paille d'orge sur le développement des cyanobactéries dans l'étang du Pont Rouge au Quesnoy. *Rapport Scientifique*

Q

Qiaohui F., Dadong S., Yi L., Wangsuo W., Xiangke W., 2009. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na-attapulgite, **150**, 188–195.

R

Rodier J *et coll.* L'analyse de l'eau. 8^{ème} édition. 2005.

S

Salama Y., Mountadar M., Rihani M., Assobhei O., 2012. Evaluation physicochimique et bactériologique des eaux usées brutes de la ville d'El Jadida (Maroc).

Schiavone S., Coquery M., 2011. Guide d'échantillonnage et de prétraitement des sédiments en milieu continental pour les analyses physico-chimiques de la DCE. Cemagref, 24 p.

Slasli M.A., 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale.

W

www.ird.fr. Adsorption et échange d'ions, une propriété importante des argiles.

Y

Yeddou M.N., Bensaadi Z., Lagha H.B.A. Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux, 2012.

Z

Zermane F. ; 2011. Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique. *Thèse de doctorat université Saad DAHLEB Blida.*

ANNEXE

1- Dosage du phosphore (P-PO₄)

Principe : Les ions phosphates réagissent avec le molybdate d'ammonium, en présence d'antimoine (III) pour former un complexe que l'on réduit par l'acide ascorbique; cette forme réduite, de coloration bleue, a un maximum d'absorption à 885 nm. Ce composé bleu contient le phosphore.

Mode opératoire :

- 1) Préparer le mélange réactif ;
- 2) Mesurer 100 ml d'échantillon ;
- 3) Ajouter 10 ml du mélange réactif et homogénéiser aussitôt ;
- 4) Attendre 5 minutes et mesurer l'absorbance à 885 nm en cuve de 1cm de trajet optique, par rapport à l'eau distillée.

Préparation du mélange :

- 1) 100 ml de solution de molybdate d'ammonium.
- 2) 250 ml d'acide sulfurique 2,5 mol/l.
- 3) 100 ml de solution d'acide ascorbique.
- 4) 50 ml de solution d'oxytatrate de potassium et d'antimoine.

2- Dosage de l'azote ammoniacal (N-NH₄)

Principe : Cette méthode mesure la totalité de l'azote ammoniacal, soit NH₃+N-NH₄, symbolisée par N-NH_{3,4}. L'ammoniac forme une monochloramine avec l'hypochlorite en milieu légèrement basique, cette dernière réagit avec le phénol pour former le bleu d'indo-phénol.

Mode opératoire :

- 1) Prendre 100 ± 5 ml d'échantillon directement dans le flacon à réaction ;
- 2) Ajouter 3 ml de réactif R1, boucher et agiter pour bien homogénéiser ;
- 3) Ajouter sans attendre 3 ml de réactif R2, boucher et agiter à nouveau ;
- 4) Placer immédiatement à l'abri de la lumière pendant 6 à 8 heures (ou pendant une nuit à température ambiante) ;
- 5) Mesurer l'absorbance à 630 nm par rapport à l'eau distillée en cuve de 1cm de trajet optique.

3- Dosage des nitrites (N-NO₂) :

Principe : Les ions nitrites forment un diazoïque avec la sulfinilamide en milieu acide (pH ≤ 2), puis le diazoïque réagit avec le N-naphtyl-éthylenediamine pour former un composant Coloré.

Mode opératoire : La température d'échantillon doit être comprise entre 15 et 25°C.
Les étapes sont :

- 1) Rincer une éprouvette de 50 ml avec l'eau à analyser et y introduire 50 ±1 ml de l'échantillon ;
- 2) Ajouter 1ml de R1 et mélanger ;
- 3) Laisser reposer 2min ;
- 4) Ajouter 1ml du R2 et mélanger ;
- 5) Attendre au moins 10 minutes mais pas plus de 2heures ;
- 6) Mesurer l'absorbance en cuve de 1cm à la longueur d'onde de 543 nm, en prenant l'eau distillée comme référence.

4- Dosage des nitrates (N-NO₃)

La méthode par réduction quantitative (> à 95%) des ions NO₃⁻ est utilisée pour ce dosage.

Principe : Le dosage des ions NO₂⁻ après la réduction des nitrates par passage de l'échantillon sur une colonne de cadmium traité au cuivre.

Mode opératoire :

1. Analyse de la concentration totale nitrate+nitrite :

- 1) Prendre 100 ml d'échantillon ;
- 2) Ajouter 2 ml de la solution concentrée de l'échantillon de chlorure d'ammonium ;
- 3) Verser environ 5 ml de cette solution dans la colonne et les laisser écouler ;
- 4) Rincer une éprouvette graduée de 50ml avec quelque ml de la solution sortant de la Colonne et recueillir 50 ml de l'effluent ;
- 5) Ajouter 1ml de R1, mélanger, laisser reposer 2min ;
- 6) Ajouter 2ml de R2, mélanger ;

7) Attendre au moins 10 minutes mais pas plus de 2heures pour mesurer l'absorbance à 543 nm par rapport à l'eau distillée.

2) Analyse des ions nitrites : Prendre 50 ± 1 ml d'échantillon ajouter 1ml de solution concentrée de NH_4Cl et mélanger ; Pour suivre le dosage comme sur 50 ml d'effluent de la colonne.

La valeur de l'absorbance des nitrates de l'échantillon est obtenue par la différence entre les absorbances des nitrites totaux et des nitrites seuls (Aminot A., et al., 1983).