

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES



FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

Mémoire De fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Science de la terre et de l'univers (S.T.U)

Filière : Géologie

Spécialité : Hydrogéologie

Intitulé du thème :

CONTRIBUTION A LA RECHERCHE DE QUELQUES TRACES DE METAUX
LOURDS DANS LES EAUX PORTUAIRES DE L'OUEST ALGERIEN
CAS : PORT D'ORAN.

Présenté par : **YACOUBI Yousra**

Mémoire soutenu devant l'honorable jury composé de :

Président de jury : **Mr MELIANI Habib** (M.C.A/UDL/SBA)

Examineur : **Mme MOURI Charaf** (M.C.B/UDL/SBA)

Promoteur : **Mme BENNABI Faiza** (M.C.A/UDL/SBA)

Année universitaire :

2019/2020

Session « 1 »

Dédicace

À mes parents

À mes sœurs et frères

À mes amis

Yusra

Remerciements

Je tiens à témoigner de ma grande reconnaissance Madame BENNABI Faiza professeur à l'Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, ses encouragements, sa disponibilité et sa confiance qu'elle m'a accordé malgré toutes les difficultés rencontrées.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail et m'ont autorisé à soutenir. Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur MELIANI Habib professeur à l'Université Djilali liabes de Sidi Bel Abbes pour m'avoir honoré de présider le jury de ce mémoire, Madame MOURI Charaf Professeur à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'elle m'a fait en jugeant ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui, de près ou de loin ont participé à la rédaction de ce mémoire.

Merci

Liste des tableaux	I
Liste des figures	II
Liste des abréviations	III
Résumé	IV
Introduction	1

PARTIE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre1. Pollution marine et contamination par les métaux lourds	3
I Aspects de la pollution marine.....	3
I.1- <i>Définition de la pollution marine</i>	3
I.2- <i>Sources de contaminants toxiques dans le milieu marin</i>	3
I.3- <i>Les métaux lourds</i>	4
I.3.1- Définition	4
I.3.2- Sources des métaux lourds dans l'environnement	5
I.3.3- Les métaux lourds en milieu marin	6
I.3.4- Etat général des métaux en méditerranée	7
II Les caractéristiques des métaux lourds étudiés.....	8
II.1- <i>Le chrome hexavalent</i>	8
II.1.1- Propriétés fondamentales	8
II.1.2- Utilisations	9
II.1.3- Cycle et sources naturelles et anthropiques	9
II.1.4- Impact sur l'écosystème	10
II.2- <i>Cuivre</i>	11
II.2.1- Propriétés fondamentales	11
II.2.2- Utilisations	11
II.2.3- Cycle et sources naturelles et anthropiques	12
II.2.4- Impact sur l'écosystème	12
II.3- <i>Fer</i>	13
II.3.1- Propriétés fondamentales	13
II.3.2- Utilisations	13

II.3.3-	Cycle et sources naturelles et anthropiques	13
II.3.4-	Impact sur l'écosystème	14
Chapitre2. Zone d'étude		15
I	Présentation de la wilaya d'Oran	15
I.1-	<i>Situation géographique</i>	15
I.2-	<i>Situation démographique</i>	16
I.3-	<i>Le relief</i>	16
I.4-	<i>Le climat</i>	18
I.5-	<i>Infrastructure de base</i>	18
II	Présentation du port d'Oran	20
II.1-	<i>Présentation générale</i>	20
II.1.1-	Situation géographique	20
II.1.2-	Quelques chiffres	20
II.1.3-	Lignes maritimes	21
II.2-	<i>Installations portuaires</i>	21
II.3-	Activités du port de commerce	24

PARTIE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre3. Matériels et méthodes d'analyse	25
I Objectif	25
II Choix du site d'échantillonnage	25
III Localisation géographique	25
IV Echantillonnage	26
IV.1- Heures et méthode d'échantillonnage	26
IV.2- Matériels utilisés	28
IV.3- Caractéristiques physico-chimiques	28
V Dosage des métaux lourds par la Spectrométrie d'absorption atomique	28
V.1- Principe	28
V.2- Dosages des métaux étudiés	30
V.2.1- Chrome hexavalent	30
V.2.2- Cuivre	31
V.2.3- Fer	32
Chapitre4. Résultats et discussions	33
I Résultats d'analyses des métaux lourds	33
II Evaluation des teneurs métalliques moyennes de la baie d'Oran	34
III Interprétations des résultats et discussions	35
III.1- Chrome hexavalent (Cr^{+6})	35
III.2- Cuivre (Cu)	36
III.3- Fer (Fe)	37
IV Recommandations	38
Conclusion.....	39
Références bibliographiques.....	40

Annexe

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés du chrome hexavalent.

Tableau 2. Propriétés du cuivre.

Tableau 3. Propriétés du Fer.

Tableau 4. Propriétés des quais.

Tableau 5. Activités du port de commerce.

Tableau 6. Heures de prélèvements.

Tableau 7. Caractéristiques physico-chimiques.

Tableau 8. Teneur en métaux lourds en mg/l dans les 6 échantillons.

Liste des figures

- Fig 1.** Tableau périodique des éléments.
- Fig 2.** Sources et cycle des métaux lourds dans l'environnement.
- Fig 3.** Délimitation de la wilaya d'Oran.
- Fig 4.** Répartition de la population par sexe et par âge.
- Fig 5.** Le Murdjajo.
- Fig 6.** Carte topographique simplifiée de la région de la grande sebkha d'Oran.
- Fig 7.** Le complexe pétrochimique d'Arzew.
- Fig 8.** Carte des lignes maritimes du port d'Oran.
- Fig 9.** Installation NAFTAL.
- Fig 10.** Installation COGO (huile).
- Fig 11.** Terminal à conteneurs.
- Fig 12.** Gare maritime d'Oran.
- Fig 13.** Carte de port d'Oran (Points de prélèvement).
- Fig 14.** Echantillons.
- Fig 15.** Matériels utilisés.
- Fig 16.** Schéma d'un spectromètre de flamme.
- Fig 17.** Concentrations moyennes des métaux lourds étudiés.
- Fig 18.** Teneur en chrome hexavalent (Cr^{+6}) au port d'Oran par apport à la norme.
- Fig 19.** Teneur en cuivre (Cu) au port d'Oran par apport à la norme.
- Fig 20.** Teneur en fer (Fe) au port d'Oran par apport à la norme.

Liste des abréviations

ONEDD : Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable.

OSHA : Occupational Safety and Health Administration.

ECHA : Agence européenne des produits chimiques.

ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

ANDI : Agence Nationale de Développement de l'Investissement.

EPO : Entreprise Portuaire d'Oran.

pH : Potentiel Hydrogène.

nm : Nanomètre.

µS : Microsimens.

Cr (VI) : Chrome hexavalent.

Cu : Cuivre.

Fe: Fer.

Cr (III): Chrome trivalent.

ppb : Partie Par Milliard.

JICA : Agence Japonaise de Coopération internationale.

MATE : Ministère de l'Aménagement du Territoire, de l'Environnement.

RNO : Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin.

ETM : Éléments Traces Métalliques.

ISO : Organisation Internationale de normalisation.

d : Densité.

NQU : Normes de Qualité Environnementale.

EXP : Exportation.

IMP : Importation.

Résumé

La protection de la mer Méditerranée constitue, depuis longtemps, un problème fort Préoccupant. L'examen de son état actuel révèle à quel point elle est aujourd'hui menacée par les quantités énormes de résidus et de détritiques que l'homme déverse quotidiennement. C'est de ce contexte que s'inscrit notre étude qui cible l'évaluation des risques de la pollution par les métaux lourds susceptibles d'être présents dans l'eau portuaire de la wilaya d'Oran. Pour cela, six prélèvements ont été effectués au niveau du port d'Oran.

Des échantillons ont été analysés pour déterminer la concentration en métaux lourds (Cr^{+6} , Cu et Fe) par la technique de spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Cette technique a permis de quantifier la teneur en métaux lourds recherchés dans ces eaux.

Les résultats obtenus montrent la présence des trois métaux, avec un degré de contamination légèrement élevé de cuivre avec une valeur moyenne de 0.8mg/l qui dépasse largement la norme (0.001mg/l), dû probablement à l'activité du port et aux rejets industriels.

Mots clés :

Métaux lourds, Pollution, Port d'Oran, Spectrométrie d'absorption atomique.

Abstract

The protection of the Mediterranean Sea has long been a matter of great concern. Examination of its current state reveals the extent to which it is now threatened by the enormous quantities of residues and detritus which mankind is dumping daily. It is in this context that our study, which targets the evaluation of the risks of pollution by heavy metals likely to be present in the port water of the wilaya of Oran, is based. For this purpose, six samples were taken at the port of Oran.

The samples were analysed to determine the concentration of heavy metals (Cr+6, Cu and Fe) using the technique of atomic absorption spectrometry (AAS). This technique allowed to quantify the content of heavy metals searched for in this water.

The results obtained showed the presence of the three metals, with a slightly high degree of contamination of copper with an average value of 0.8mg/l, which largely exceeds the standard (0.001mg/l), probably due to the activity of the port and industrial discharges.

Key words :

Heavy metals, Pollution, Port of Oran, Atomic absorption spectrometry.

ملخص

لطالما كانت حماية البحر الأبيض المتوسط مصدر قلق كبير. يكشف فحص حالتها الحالية عن مدى تهديدها الآن بكميات هائلة من المخلفات والمخلفات التي تتخلص منها البشرية يوميًا. هذا هو السياق الذي تستند إليه دراستنا، التي تهدف إلى تقييم مخاطر التلوث بالمعادن الثقيلة التي يحتمل أن تكون موجودة في مياه ميناء ولاية وهران. ولهذا الغرض تم أخذ ست عينات في ميناء وهران.

من أجل تقييم مخاطر التلوث بالمعادن الثقيلة المحتمل وجودها في ميناء وهران، تم أخذ ست عينات من هذا الأخير. تم تحليل العينات لتحديد تركيز المعادن الثقيلة (الكروم، النحاس والحديد) بواسطة تقنية قياس الامتصاص الذري قياس الامتصاص الذري. جعلت هذه التقنية من الممكن تحديد كمية المعادن الثقيلة المطلوبة في هذه المياه. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن جميع تركيزات هذه المعادن أعلى من المعايير المحددة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها وجود المعادن الثلاثة، بدرجة عالية من تلوث النحاس بمتوسط قيمة 0.8 ملغ / لتر والذي يتجاوز بشكل كبير المعيار (0.001 ملغ / لتر)، وهذا راجع الى نشاط الميناء ومخلفات صناعية.

الكلمات المفتاحية :

المعادن الثقيلة، التلوث، ميناء وهران، مطياف الامتصاص الذري.

INTRODUCTION

Les ports sont par définition des zones marines prévues et équipées, pour recevoir des activités humaines basées sur la circulation et l'accostage de navires et bateaux de tailles variables. Pour répondre à une demande économique, touristique, de plus en plus forte, les communes ont dû mettre en place et construire de nombreux sites portuaires dans le but d'accueillir l'ensemble des bateaux et, de développer les activités économiques concernant le transport des marchandises. (Doglioli, et al. 2011).

Parallèlement au développement industriel et de l'urbanisme, la contamination générale des côtes par des produits organiques et chimiques est devenue une véritable préoccupation. Ces polluants considérés comme dangereux provoquent des effets néfastes sur l'écosystème marin, en l'occurrence les ressources halieutiques. (Soumaya, Hassan et Bouzid 2010).

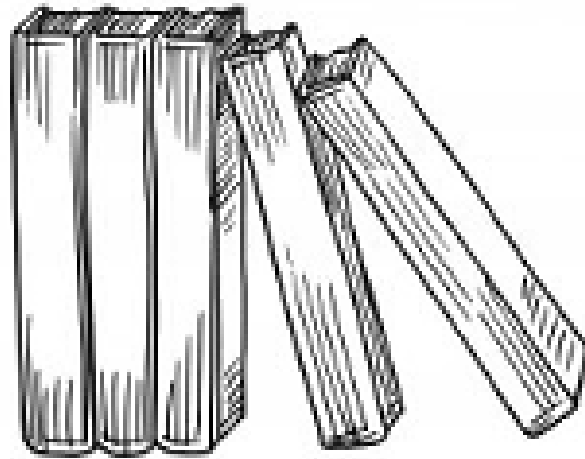
Les éléments traces, au nombre de 68, ne représentent en masse que 0,6 % du total et sont à des concentrations inférieures à 10^{-6} M dans l'eau de mer (Miquel 2001). Ces éléments sont engagés dans des réactions biochimiques et contribuent à l'équilibre du milieu marin. Mais l'apport de contaminants métalliques par l'intermédiaire des effluents industriels et de l'atmosphère, des fleuves et de leur estuaire, peut modifier la composition de l'eau de mer qui peut devenir toxique pour les plantes et les animaux. Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti) (Miquel, 2001). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau 1994).

Puisque la baie d'Oran n'échappe pas à cette forme de pollution, caractérisée par un important trafic maritime et par une agglomération d'unités industrielles non négligeable, je me suis intéressé à évaluer le niveau de contamination du port d'Oran par trois métaux lourds : Le chrome hexavalent, le cuivre et le fer.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

- Le premier chapitre, est une étude bibliographique qui consiste en une synthèse des connaissances sur la pollution marines et les différentes propriétés des métaux lourds.
- Le deuxième chapitre, comporte la présentation de la zone d'étude.
- Le troisième chapitre présente les techniques et les protocoles expérimentaux utilisés ainsi que la technique d'analyse de spectroscopie d'absorption atomique.
- Le quatrième chapitre représente les résultats obtenus et leur interprétation.

PARTIE I
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE



Chapitre 1. Pollution marine et contamination par les métaux lourds

I Aspects de la pollution marine :

I.1- Définition de la pollution marine :

La pollution marine est définie comme l'introduction directe ou indirecte de déchets, de substances, ou d'énergie, y compris de sources sonores sous-marines d'origine humaine, qui entraîne ou qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins, avec pour conséquence, un appauvrissement de la biodiversité, des risques pour la santé humaine, des obstacles pour les activités maritimes, et notamment la pêche, le tourisme et les loisirs ainsi que les autres utilisations de la mer, une altération de la qualité des eaux du point de vue de leur utilisation, et une réduction de la valeur d'agrément du milieu marin. On distingue la pollution générée par les substances chimiques et celle produite par les déchets aquatiques. Les déchets aquatiques comprennent tout solide ménager, industriel, naturel qui se retrouve dans l'environnement maritime et côtier. Ils peuvent être de nature très variée : déchets flottants en surface ou dans la colonne d'eau, déchets déposés dans les fonds, déchets échoués sur les plages et sur le littoral. (Goeury, 2014).

I.2- Sources de contaminants toxiques dans le milieu marin :

Plus de 80 % des pollutions marines viennent de la terre.

Les trois matrices marines – eau, sédiment et biote – sont concernées par la pollution. Elle est causée par les rejets d'origine naturelle ou anthropique arrivant en mer par les fleuves, l'air, le drainage des territoires littoraux ou par rejet direct en mer (navires et émissaires de rejet en mer). Les polluants ont des origines diverses et prennent différentes formes : sacs plastiques, conteneurs tombés d'un navire, nappes d'hydrocarbures, matières organiques, nitrates, métaux lourds, résidus médicamenteux, pesticides, rivières, estuaires, mers côtières et les abysses forment un continuum écologique où les polluants transitent.

D'après le Programme des Nations Unis pour l'Environnement (PNUE), plus de 80 % de la pollution des mers proviennent de la terre via les fleuves ou par ruissellement et déversement à partir des zones côtières. Près de 20 % des pollutions marines ont pour origine les activités en mer dont les rejets d'hydrocarbures ou d'autres substances

chimiques, les pertes de cargaison ou les immersions de déchets et les rejets atmosphériques. Ces derniers correspondent surtout à la combustion des moteurs (plomb, soufre...) et des incinérateurs (composés aromatiques). Les conséquences de ces pollutions sont diverses. Les matières en suspension peuvent étouffer des écosystèmes de grand intérêt, les nutriments provoquent la prolifération de macroalgues et de phytoplancton opportunistes, les macros déchets peuvent être ingérés et tuer les mammifères marins comme les tortues ou les oiseaux, les micropolluants perturbent la physiologie des espèces et se concentrent dans les sédiments le long des chaînes trophiques jusqu'à l'homme. (Colas, 2011).

I.3- Les métaux lourds :

I.3.1- Définition :

Bien qu'il n'y ait pas de définition spécifique d'un métal lourd, la littérature le définit comme un élément naturel ayant un poids atomique élevé et une densité élevée qui est cinq fois supérieure à celle de l'eau. Parmi tous les polluants, les métaux lourds ont fait l'objet d'une attention particulière de la part des chimistes de l'environnement en raison de leur nature toxique. Les métaux lourds sont généralement présents à l'état de traces dans les eaux naturelles, mais beaucoup d'entre eux sont toxiques même à de très faibles concentrations. Les métaux tels que l'arsenic, le plomb, le cadmium, le nickel, le mercure, le chrome, le cobalt, le zinc et le sélénium sont très toxiques, même en quantité minime. La quantité croissante de métaux lourds dans nos ressources est actuellement un sujet de préoccupation plus important, d'autant plus qu'un grand nombre d'industries rejettent leurs effluents contenant des métaux dans l'eau douce sans aucun traitement adéquat.

Les métaux lourds deviennent toxiques lorsqu'ils ne sont pas métabolisés par l'organisme et s'accumulent dans les tissus mous. Ils peuvent pénétrer dans le corps humain par la nourriture, l'eau, l'air ou par absorption cutanée lorsqu'ils entrent en contact avec des êtres humains dans l'agriculture, l'industrie manufacturière, la pharmacie, l'industrie ou les habitations. L'exposition industrielle représente une voie d'exposition courante pour les adultes. L'ingestion est la voie d'exposition la plus courante chez les enfants. Les activités naturelles et humaines contaminent l'environnement et ses ressources, elles rejettent plus que ce que l'environnement peut supporter. (Masindi & Muedi, 2018).

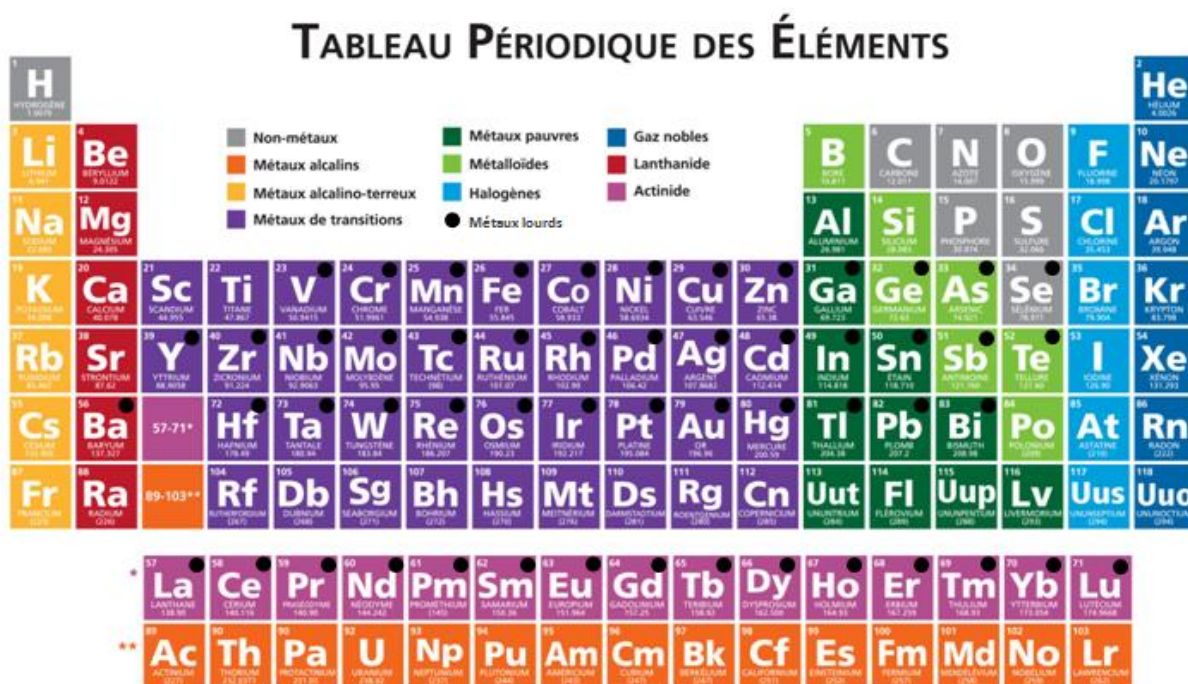


Fig 1. Tableau périodique des éléments. (Futura-sciences,2016).

I.3.2- Sources des métaux lourds dans l'environnement :

Les métaux lourds peuvent émaner de processus naturels et anthropiques et se retrouver dans différents milieux environnementaux (sol, eau, air et leur interface).

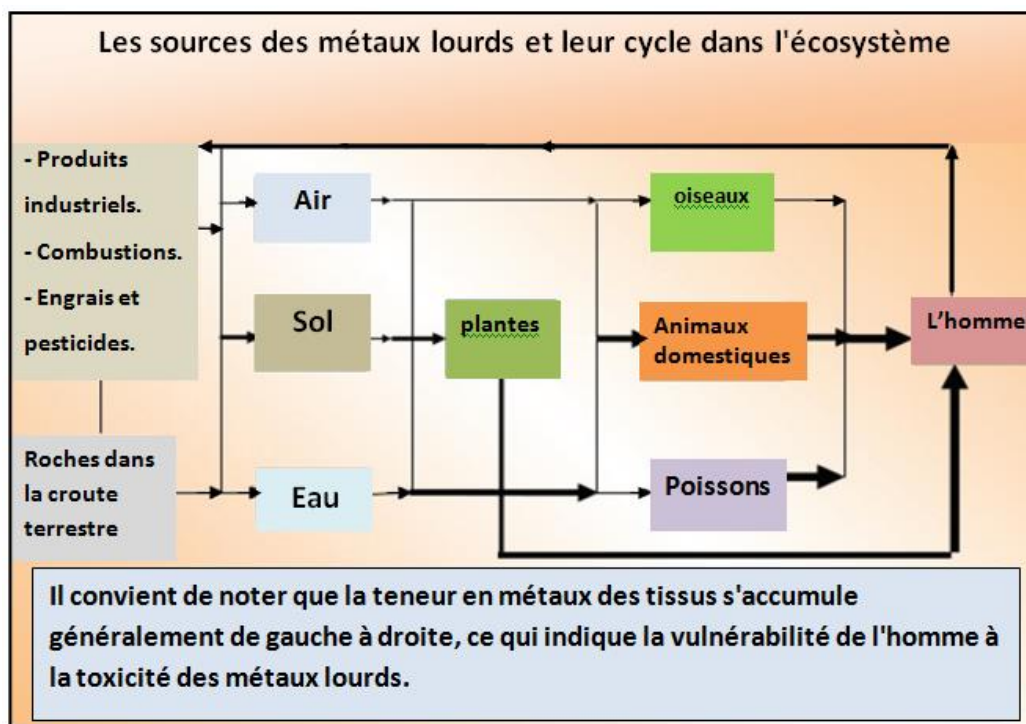


Fig 2. Sources et cycle des métaux lourds dans l'environnement. (Masindi & Muedi, 2018).

I.3.2.1- Processus naturels :

De nombreuses études ont documenté différentes sources naturelles de métaux lourds. Les émissions naturelles de métaux lourds se produisent dans des conditions environnementales différentes et certaines. Ces émissions comprennent les éruptions volcaniques, les projections de sel marin, les incendies de forêt, l'altération des roches, les sources biogéniques et les particules du sol transportées par le vent. Les processus naturels d'altération peuvent entraîner la libération de métaux de leurs sphères endémiques dans différents milieux. Les métaux lourds se trouvent sous forme d'hydroxydes, d'oxydes, de sulfures, de sulfates, de phosphates, de silicates et de composés organiques. Les métaux lourds les plus courants sont le plomb (Pb), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), l'arsenic (As), le mercure (Hg), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu). Bien que les métaux lourds susmentionnés puissent être trouvés à l'état de traces, ils causent toujours de graves problèmes de santé aux humains et aux autres mammifères. (Masindi & Muedi, 2018).

I.3.2.2- Processus anthropiques :

Les industries, l'agriculture, les eaux usées, les processus miniers et métallurgiques et les écoulements entraînent également le rejet de polluants dans différents milieux environnementaux. On a constaté que les processus anthropiques des métaux lourds vont au-delà des flux naturels de certains métaux. Les métaux naturellement émis dans les poussières soufflées par le vent proviennent principalement des zones industrielles. Parmi les sources anthropiques importantes qui contribuent de manière significative à la contamination de l'environnement par les métaux lourds, on peut citer les gaz d'échappement des automobiles, qui libèrent du plomb ; la fusion, qui libère de l'arsenic, du cuivre et du zinc ; les insecticides, qui libèrent de l'arsenic ; et la combustion de combustibles fossiles, qui libère du nickel, du vanadium, du mercure, du sélénium et de l'étain. Il a été constaté que les activités humaines contribuent davantage à la pollution de l'environnement en raison de la fabrication quotidienne de biens destinés à répondre aux besoins de la population nombreuse. (Masindi & Muedi, 2018).

I.3.3- Les métaux lourds en milieu marin :

Un métal est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3 , bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages

utilisés par l'homme depuis l'antiquité. Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations. (Belager, 2009).

Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb, Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure. L'origine des métaux présents dans le milieu marin est double. Naturellement présents dans la biosphère, ils proviennent, d'une part, de l'érosion mécanique et chimique des roches et du lessivage des sols (Lacoue-Labarthe, 2007). D'autre part, la contribution d'origine anthropique issue des rejets industriels et domestiques, l'activité minière et les eaux d'écoulement contaminées par les engrais et les pesticides utilisés en agriculture sont autant de sources ayant contribué à l'augmentation des concentrations de métaux lourds dans le milieu marin et surtout en zone côtière. (Belager, 2009).

Les métaux lourds présents dans l'eau et dans les sédiments sont absorbés par les plantes et les animaux marins, le dépassement d'une quantité donnée dans ces espèces provoque leur accumulation dans les organismes et tout au long de la chaîne alimentaire. Ils peuvent atteindre des concentrations dans les espèces marines, de leur élimination difficile et de leur large répartition dans le milieu aquatique. Déjà dans les années 50, leurs effets hautement nocifs ont été mis en évidence suite à l'intoxication mortelle survenue à Minamata au Japon. Les habitants avaient mangé du poisson contaminé par les rejets Mercuriels d'une usine située à proximité. Cette maladie s'est ensuite propagée à toute la jeune génération par le lait maternel. (JICA, 2008).

I.3.4- Etat général des métaux en méditerranée :

Comme son nom l'indique, la Méditerranée est une mer semi-fermée, entourée de trois continents, les apports atmosphériques et telluriques sont donc importants. Sa superficie est de $2,5.10^{12} \text{ m}^2$, alors que son bassin versant représente $1,8.10^{12} \text{ m}^2$. Le rapport des surfaces bassin versant sur mer est donc de 0,7 alors qu'il est de 0,3 pour l'océan mondial. Cet effet du bassin versant reste toutefois inférieur à ce que subit la mer Noire où le rapport des surfaces respectives atteint 4,4. Dans la vingtaine de pays riverains de la Méditerranée sont hébergés près de 400 millions d'habitants, dont 100 millions de résidents sur la zone côtière, recevant 120 millions de visiteurs par an.

En conséquence, au lessivage naturel des sols et à l'érosion éolienne, s'ajoutent les apports (ou rejets) liés aux activités industrielles, agricoles et urbaines du bassin versant. De plus, les apports atmosphériques, inclus dans la circulation atmosphérique, peuvent venir de régions extérieures au bassin versant: Europe du Nord et régions sahariennes. Les premières mesures fiables d'éléments traces, réalisées en 1983, ont montré des profils verticaux très différents en Méditerranée de ceux mesurés dans les océans Atlantique et Pacifique. (Ruiz-Pino, 1990).

Dans ces deux océans, pour le zinc et le cadmium, par exemple, les profils verticaux s'apparentaient à ceux des éléments nutritifs, à savoir de très faibles concentrations en surface et une augmentation progressive en profondeur. En Méditerranée, ces métaux traces sont plus concentrés dans les couches supérieures que dans les couches inférieures où ils restent en quantité relativement stable. Ces profils particuliers en Méditerranée ont été interprétés par un état non stationnaire, les apports superficiels étant plus forts que le transfert vertical par l'activité biologique et les mouvements hydrologiques. Cette caractéristique a permis aux chercheurs d'analyser avec plus de facilité l'évolution de la concentration des métaux traces (mercure, cadmium, plomb, cuivre et zinc) provenant de l'atmosphère et des rivières: dus pour l'essentiel aux activités humaines. (RNO, 1998).

II Les caractéristiques des métaux lourds étudiés:

II.1- Le chrome hexavalent :

II.1.1- Propriétés fondamentales :

Le chrome hexavalent ou chrome(VI) est le 6^e état d'oxydation du chrome. C'est un produit extrêmement toxique.

Les composés du Cr(VI) comprennent un grand groupe de substances chimiques dont les propriétés chimiques, les utilisations et les expositions sur le lieu de travail. Leurs propriétés comprennent la résistance à la corrosion, la durabilité et la dureté. Le dichromate de sodium est le produit chimique de chrome le plus courant à partir duquel d'autres composés de Cr(VI) peut être produit. Les matériaux contenant du Cr(VI) comprennent divers pigments de peinture et d'apprêt, des fournitures artistiques, des fongicides, des inhibiteurs de corrosion et des produits de préservation du bois. (CDC, 2013).

Tableau 1. Propriétés du chrome hexavalent. (ChemistryExplained, 2020).

Symbole	Numéro atomique	Masse atomique	Famille
Cr	24	51.996	Groupe 6 (VIB) Métal de transition

II.1.2- Utilisations :

Les composés de Cr(VI) peuvent être utilisés comme pigments dans les teintures, les peintures, les encres et les plastiques. Ils peuvent également être utilisés comme agent anticorrosif ajouté aux peintures, aux apprêts et autres revêtements de surface. L'acide chromique, composé de Cr(VI), est utilisé pour déposer par galvanoplastie du chrome sur des pièces métalliques afin d'obtenir un revêtement décoratif ou protecteur. (OSHA, 2009).

II.1.3- Cycle et sources naturelles et anthropiques :

Il y a plusieurs types de chrome qui n'ont pas tous les mêmes effets sur les organismes. Le chrome pénètre dans l'air, l'eau et le sol sous les formes chrome III et chrome VI lors des processus naturels et du fait de l'activité humaine. (Mauvernay, 2007).

Le chrome hexavalent est rare dans la nature. Le chrome hexavalent environnemental est généralement fabriqué par l'homme et associé à des sources industrielles, ce qui le distingue des autres types de chrome comme sujet d'étude.

Les principales activités humaines qui augmentent les concentrations en chrome (VI) sont les fabriques de produits chimiques, de cuir et de textile, l'électro-peinture et autre application du chrome (VI) dans l'industrie. Ces applications augmentent principalement les concentrations en chrome de l'eau. Lors de la combustion du charbon, le chrome peut aussi se retrouver dans l'air et lors de l'évacuation des eaux le chrome peut se retrouver dans le sol. (Mauvernay, 2007).

Donc la présence dans l'environnement de chrome VI provient principalement des industries qui l'utilisent. Il peut être rejeté :

Dans l'**atmosphère** (industries, ou par remise en suspension à partir des sols),

Dans **les eaux** (industries, érosion des sols, dépôts atmosphériques, stations d'épuration)

Dans **les sols** (épandage de boues d'épuration, engrais, dépôts atmosphériques). (INERIS, 2010).

II.1.4- Impact sur l'écosystème :

Le chrome hexavalent est connu pour être 100 fois plus toxique que le chrome trivalent, tant pour les expositions aiguës que chroniques, en raison de sa grande solubilité dans l'eau et de sa mobilité, ainsi que de sa facilité de réduction.

. L'écotoxicologie du Chrome (VI) est liée à sa persistance dans l'environnement et à sa capacité à induire divers effets néfastes dans les systèmes biologiques, y compris chez les poissons. Dans les écosystèmes aquatiques, l'exposition au Chrome (VI) représente une menace importante pour la vie aquatique. Il a été démontré que le chrome hexavalent, l'une des principales substances toxiques dans l'écosystème aquatique, induit des altérations de la morphologie des branchies et du foie chez les poissons en fonction de la dose et du temps.

Bien que le chrome soit omniprésent dans l'environnement, le Chrome (VI) est un polluant industriel et un cancérigène classé possédant des propriétés mutagènes et tératogènes. Les recherches indiquent que l'exposition au Chrome hexavalent peut induire une variété d'effets néfastes chez les poissons aux niveaux physiologique, histologique, biochimique, enzymatique et génétique. Certaines espèces de poissons semblent toutefois plus sensibles à la toxicité du Chrome hexavalent que d'autres. Par conséquent, la pathologie toxicologique induite par le Cr^{+6} chez les poissons est influencée par des facteurs tels que l'espèce, l'âge, les conditions environnementales, la durée d'exposition et la concentration d'exposition. Les causes exactes de la mort des poissons sont multiples et dépendent principalement de combinaisons temps-concentration. (Velma, Vutukuru, & Tchounwou, 2010).

II.2- Cuivre :

II.2.1- Propriétés fondamentales :

La découverte du cuivre date de la préhistoire. On dit qu'il est exploité depuis plus de 5000 ans. C'est l'un des métaux les plus importants. Le cuivre a un point de fusion de 1083,4 +/- 0,2°C, un point d'ébullition de 2567°C, une densité de 8,96 (20°C), avec une valence de 1 ou 2.

Le cuivre est de couleur rougeâtre et prend un éclat métallique brillant. Il est malléable, ductile et est un bon conducteur d'électricité et de chaleur. Il est le deuxième conducteur électrique après l'argent. (Hammond, 2004). La teneur moyenne en cuivre de l'écorce terrestre est de 55 ppm¹⁸. La concentration moyenne en cuivre varie entre 13 et 24 mg/kg dans les sols. (INERIS, 2010).

Tableau 2. Propriétés du cuivre. (Helmenstine, 2019).

Symbole	Numéro atomique	Masse atomique	Famille
Cu	29	63.546	Groupe 11 Métal de transition

II.2.2- Utilisations :

Le cuivre est largement utilisé dans l'industrie électrique. En plus de nombreux autres usages, le cuivre est utilisé en plomberie et pour les batteries de cuisine. Le laiton et le bronze sont deux alliages de cuivre importants. Les composés du cuivre sont toxiques pour les invertébrés et sont utilisés comme algicides et pesticides. Les composés du cuivre sont utilisés en chimie analytique, comme dans l'utilisation de la solution de Fehling pour tester le sucre. Les pièces de monnaie américaines contiennent du cuivre. (Helmenstine, 2019).

Le vert de gris était utilisé au moyen âge comme pigment et pour garder la couleur aux aliments, car le cuivre a également des propriétés antifongiques et bactériostatiques. Les vertus sanitaires du métal sont encore reconnues à l'heure actuelle : on estime par exemple que son utilisation massive pour la distribution de l'eau sanitaire limite les risques de contamination de ces réseaux.

II.2.3- Cycle et sources naturelles et anthropiques :

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais (ECI, 2010), notamment la malachite, la cuprite, la bornite, l'azurite et la chalcopryrite. Des gisements de minerai de cuivre sont connus en Amérique du Nord, en Amérique du Sud et en Afrique. Le cuivre est obtenu par fusion, lixiviation et électrolyse des sulfures, oxydes et carbonates de cuivre. Le cuivre est disponible dans le commerce à une pureté de 99,999+ %. (Hammond, 2004).

II.2.4- Impact sur l'écosystème :

La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol. En général, les composés solubles du cuivre se retrouvent dans l'environnement après y avoir été rejeté lors de son application dans l'agriculture.

L'utilisation du cuivre dans la peinture antisalissure pour les coques de bateaux démontre qu'il est très toxique pour les organismes aquatiques. En fait, le cuivre est l'un des métaux les plus toxiques aux organismes et écosystèmes aquatiques.

Comme le cuivre est un algicide, il n'est pas surprenant qu'il provoque une diminution de la croissance des algues lorsqu'elles sont rejetées par inadvertance dans un plan d'eau. Les algues sont à la base des chaînes alimentaires, donc la quantité d'algues présentes dans un écosystème aquatique affectera la quantité de nourriture disponible pour les animaux aquatiques, notamment zooplancton, insectes, crustacés, poissons et mammifères aquatiques. De même, les insectes tels que les éphémères qui ne tolèrent pas l'eau polluée vont disparaître, et d'autres espèces d'insectes capables de tolérer l'eau polluée vont apparaître.

Une modification de la composition de la communauté d'insectes affectera les espèces de crustacés et de poissons qui sont présentes. La forte toxicité du cuivre pour les algues crée un effet d'entraînement dans l'ensemble de l'écosystème et démontre que La modification d'une partie d'un écosystème affectera l'ensemble de l'écosystème. (Solomon, 2009).

II.3- Fer :

II.3.1- Propriétés fondamentales :

L'utilisation du fer par l'homme remonte à environ 5 000 ans. Il est le deuxième élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre et est principalement utilisé pour produire de l'acier, l'un des matériaux de construction les plus importants au monde.

Le fer pur est un métal de couleur argentée qui conduit bien la chaleur et l'électricité. Le fer est trop réactif pour exister seul, c'est pourquoi il n'est présent naturellement dans la croûte terrestre que sous forme de minerais de fer, comme l'hématite, la magnétite et la sidérite.

L'une des caractéristiques du fer est qu'il est fortement magnétique. Exposé à un fort champ magnétique, n'importe quel morceau de fer peut être magnétisé. Les scientifiques pensent que le noyau de la Terre est composé d'environ 90 % de fer. La force magnétique produite par ce fer est ce qui crée les pôles magnétiques nord et sud. (Street, 1994).

Tableau 3. Propriétés du Fer. (Hasan, 2005).

Symbole	Numéro atomique	Masse atomique	Famille
Fe	26	55.845	Groupe 8 Métal de transition

II.3.2- Utilisations :

Le fer était autrefois le principal matériau de construction, mais il a depuis été remplacé par l'acier dans la plupart des applications. Néanmoins, la fonte est toujours utilisée dans les tuyaux et les pièces automobiles comme les culasses, les blocs-cylindres et les boîtes de vitesses. Le fer forgé est toujours utilisé pour produire des articles de décoration intérieure, tels que les casiers à vin, les bougeoirs et les tringles à rideaux. (Terence, 2020).

II.3.3- Cycle et sources naturelles et anthropiques :

La présence naturelle du fer dans les compartiments environnementaux est essentiellement due au lessivage des sols, avec dissolution des roches et minerais.

Le fer et ses composés se retrouvent dans le milieu naturel par (ECHA, 2009) :

- Les rejets industriels, urbains et agricoles.
- La corrosion des canalisations métalliques.
- L'utilisation de sels ferriques dans le traitement des eaux.
- L'usage des transports ferrés conduit également à la production d'oxydes de fer dans les enceintes de gare et de réseaux souterrains (ANSES, 2015).

II.3.4- Impact sur l'écosystème :

Le mécanisme toxique principal du fer réside dans sa capacité à induire la formation de radicaux libres, avec, pour conséquence, une peroxydation lipidique.

À des niveaux normaux, le fer n'est mortel pour aucun animal aquatique, mais à des niveaux plus élevés, lorsque le fer ne se dissout pas dans l'eau, les poissons et autres créatures ne peuvent pas transformer tout le fer qu'ils absorbent de l'eau ou de leur nourriture. Le fer peut s'accumuler dans les organes internes des animaux, ce qui finit par les tuer. Des niveaux de fer plus élevés dans les poissons et les plantes aquatiques ont également des effets négatifs sur les personnes ou les créatures qui les consomment.

De grandes quantités de fer favorisent la croissance des algues, qui peuvent bloquer la lumière du soleil des autres plantes et peuvent perturber les habitats et les pratiques d'alimentation. Une présence importante d'algues réduit la fraîcheur de l'eau et favorise la stagnation. La fertilisation ou la contamination par le fer affecte la reproduction et les habitudes alimentaires des poissons et des autres animaux. De fortes concentrations de fer entraînent parfois une augmentation de l'acidité de l'eau, ce qui tue ou nuit à la vie aquatique. (Andromeda, 2015).

Chapitre2. Zone d'étude

I Présentation de la wilaya d'Oran

I.1- Situation géographique :

Oran, surnommée << La radieuse >>, est la deuxième ville d'Algérie et une des plus importantes du Maghreb. C'est une ville portuaire de la Méditerranée, située au Nord-Ouest de l'Algérie, à 432km de la capitale Alger, et le chef-lieu de la wilaya du même nom, en bordure du golfe d'Oran. Cette wilaya a su préserver son identité tout en s'imprégnant de l'influence de ses occupants successifs.

La ville d'Oran est située au fond d'une baie ouverte au nord et dominée directement à l'Ouest par la montagne de l'Aidour, d'une hauteur de 420m, ainsi que par le plateau de Moulay Abdelkader Al-Jilani. L'agglomération s'étend de part et d'autre de ravin de l'Ourd Rhiw maintenant couvert.

La wilaya d'Oran est délimitée territorialement selon la loi N° 84/09 du 4 Février 1984 portant Organisation Territoriale des Wilayas comme suit :

- Au Nord par la mer Méditerranée ;
- Au Sud-Est par la wilaya de Mascara ;
- A l'Ouest par la wilaya d'Ain Témouchent ;
- A l'Est par la wilaya de Mostaganem ;
- Au Sud par la wilaya de Sidi Bel Abbés.

La wilaya d'Oran s'étend sur une superficie de 2114 km². (ANDI, 2013).



Fig 3. Délimitation de la wilaya d'Oran. (ANDI, 2013).

I.2- Situation démographique :

La population totale de la wilaya est plus de 1 577 556 habitants, soit une densité de 746 habitants par km².

La population ayant un âge inférieur à 15 ans représentant 26% du total de la population, constitue dans les années à venir une importante ressource humaine. (ANDI,2013).

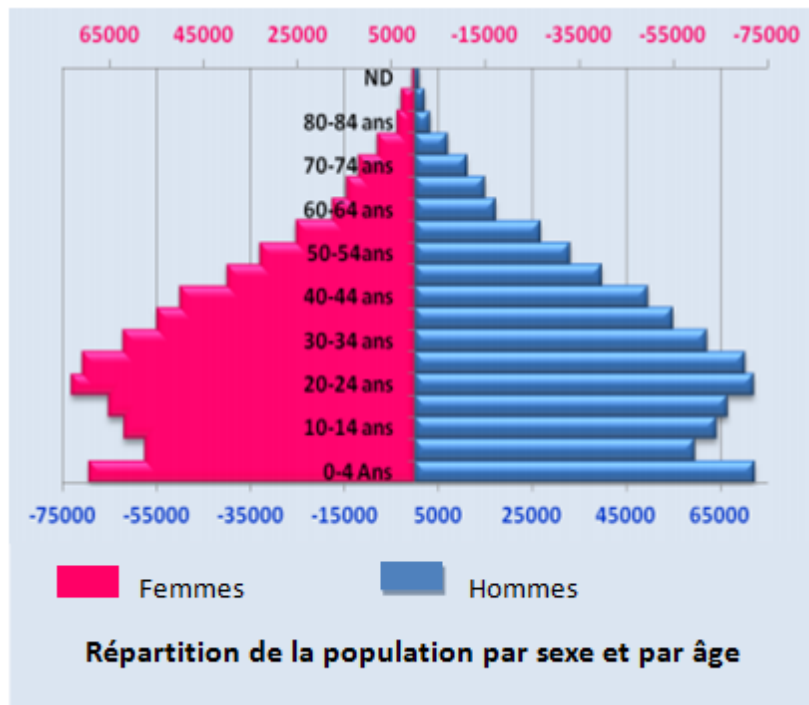


Fig 4. Répartition de la population par sexe et par âge. (ANDI, 2013).

I.3- Le relief :

Le relief de la wilaya d'Oran est présenté selon six composantes naturelles, comme suit :

a. La bordure côtière : On distingue:

- Les côtes rocheuses s'étalant des monts d'Arzew jusqu'à Mers El Kebir à l'Ouest et du Cap Lindles jusqu'à Cap Sigal, limite administrative de la wilaya ;
- Les plages sableuses de la basse plaine de Bousfer-les Andalouses et de la baie d'Arzew. (ANDI, 2013).

b. Les collines du Sahel : constituées par :

- Les monts d'Arzew : Ensemble de hautes collines bordant toutes les falaises abruptes allant d'Arzew à Canastel (Est d'Oran) ;

- Le Murdjadjo et ses prolongements à l'Ouest.



Fig 5. Le Murdjadjo. (ANDI, 2013).

c. La basse plaine littorale de Bousfer-Les Andalouses:

Ensemble pénéplané déclinant vers le Nord, très abrité par les collines sahéniennes disposées en amphithéâtre. Un seul cours d'eau important draine cette basse plaine à l'Ouest, l'oued Sidi Hammadi près du complexe touristique des Andalouses. (ANDI, 2013).

d. Le plateau d'Oran-Gdyel:

S'étendant sur une vaste superficie, des piémonts du Murdjadjo, jusqu'au Sahel d'Arzew. Ce plateau est marqué par une absence de drainage et de nombreuses dépressions plus ou moins salées : la grande Sebkhah d'Oran qui marque la limite du Plateau à l'Ouest, la Daya Morsli, le lac Télamine, les Salines d'Arzew limite du plateau à l'Est. (ANDI, 2013).

e. La partie orientale de la plaine de la M'leta:

Coincée entre les piémonts Sud de Tessala, les côtes aux de la forêt de Moulay Ismail et la bordure immédiate de la grande Sebkhah. (ANDI, 2013).

f. La grande sebkhah d'Oran et les salines d'Arzew:

- La grande sebkhah d'Oran est une dépression située à 80 m d'altitude d'une étendue dépassant les 30 000 Ha (près de 1/6 de la surface de la wilaya).
- Les salines d'Arzew s'étendant au pied de la forêt de Moulay Ismail, d'orientation similaire à celle d'Oran. (ANDI, 2013).



Fig 6. Carte topographique simplifiée de la région de la grande sebkha d'Oran.
(Carte IGN, 2012).

I.4- Le climat :

Oran bénéficie d'un climat méditerranéen sec classique marqué par une sécheresse estivale, des hivers doux, un ciel lumineux et dégagé. Pendant les mois d'été, les précipitations deviennent rares voire inexistantes, et le ciel est lumineux et dégagé. L'anticyclone subtropical recouvre la région oranaise pendant près de quatre mois. En revanche la région est bien arrosée pendant l'hiver. Les faibles précipitations (420 mm de pluie) et leur fréquence (72,9 jours par an) sont aussi caractéristiques de ce climat. (ANDI, 2013).

I.5- Infrastructure de base :

a. Réseau routier :

- Routes nationales: 187
- Chemins de wilaya: 592
- Chemins communaux: 274

b. Réseau Ferroviaire :

La wilaya compte un réseau ferroviaire d'une longueur de 95 kilomètres (Une voie unique de 66 kilomètres et une voie double de 29 kilomètres), trois gares ferroviaires (Oran, Es Senia et Oued Tlelat) par lesquelles transitent 2 millions de

Voyageurs/an et 3 millions de tonnes de marchandises/an. (ANDI, 2013).

c. Réseau aéroportuaire :

La wilaya compte un aéroport de classe international d'une capacité d'accueil de 3 millions de voyageurs par an. (ANDI, 2013).

d. Réseau portuaire :

La wilaya compte trois ports:

- Port d'Oran : 2ème Port commercial du pays.
- Port d'Arzew : 1 er Port pétrolier du pays.
- Port de Bethioua : Port pétrolier du pays. (ANDI, 2013).

e. Réseau électrique :

- Taux d'électrification urbain : 97,01%,
- Taux d'électrification rural: 93%.
- Taux de couverture en gaz de ville : 52,39 %. (ANDI, 2013).

f. AEP et assainissement :

- Alimentation en eau potable :
 - Taux à de raccordement en AEP : 89,07%.
 - Réseaux d'adduction: 1746,592 kms.
 - Un volume de distribution en eau potable égale 134 420,8 m³/j.
- Assainissement :
 - Deux STEP (Stations d'épurations des eaux usées).
 - Taux de raccordement en réseaux d'assainissement : 83%.
 - Longueur du réseau : 1375,766 kms. (ANDI, 2013).

g. Secteur de l'industrie :

L'activité industrielle occupe une place de choix dans la wilaya d'Oran car elle constitue en son sein, une de ses plus grandes vocations.

Le complexe pétrochimique d'Arzew constitue un potentiel productif très important et ce, même à l'échelle nationale compte tenu de la dimension des unités qui y sont implantés et surtout des effets d'entraînement induits sur le développement des autres secteurs d'activité. (ANDI, 2013).



Fig 7. Le complexe pétrochimique d'Arzew. (ANDI, 2013).

II Présentation du port d'Oran :

II.1- Présentation générale :

II.1.1- Situation géographique :

Le Port d'Oran s'ouvre sur la rive sud de la méditerranée occidentale. Il est situé :

- A environ 400 km à l'Ouest de la Capitale « Alger »,
- A moins de 200 km des rivages ibériques,
- A proximité des autoroutes maritimes Est – Ouest, traversant la méditerranée,
- A proximité des lignes maritimes Nord – Sud. (EPO,2018).

II.1.2- Quelques chiffres :

Tableau 4. Propriétés des quais. (EPO,2018).

Libelle	Observations
Quais	09
Postes a quais	21-23
Longueur des quais	De 150m à 400m
Tirant d'eau	De 7m à 11m
Accostage sur les quais	Portes Conteneurs, Cargo, Ro/Ro, Vraquier, Pétrolier, Car-ferry.

II.1.3- Lignes maritimes :

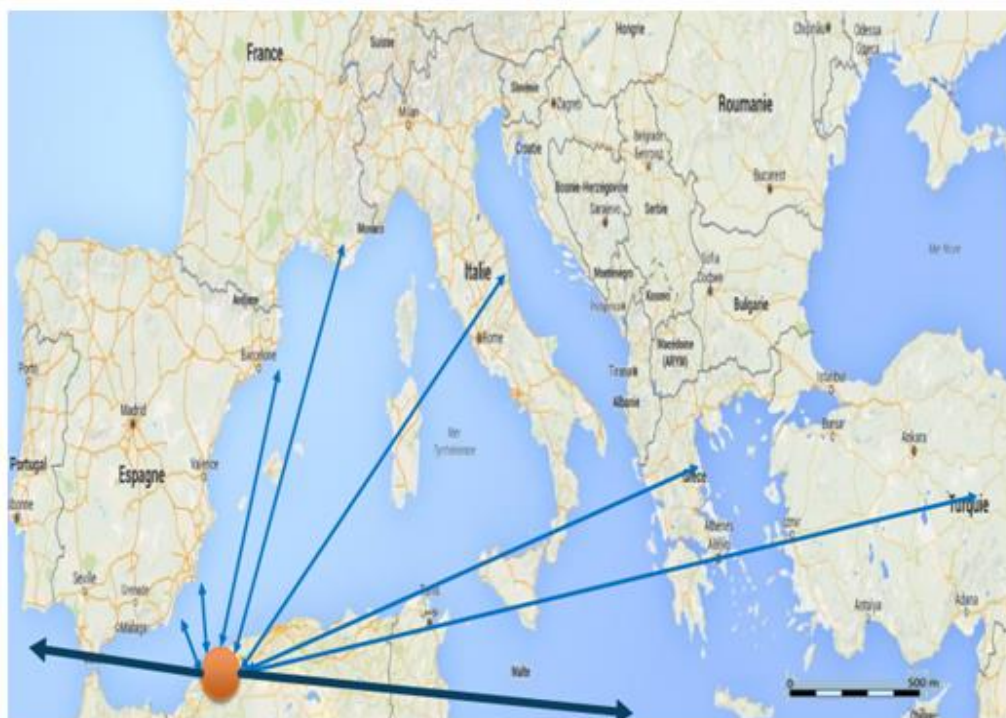


Fig 8. Carte des lignes maritimes du port d'Oran. (EPO,2018).

II.2- Installations portuaires :

➤ Vrac solides :

- 01 Silo 30 000 tonnes.
- 01 Silo 10 000 tonnes
- 04 Portiques de déchargement.
- 06 Ponts bascules.
- 01 Ponts bascule mixte (camion / wagon). (EPO,2018).

➤ Vrac liquides :

- Installation NAFTAL (hydrocarbures et bitume).
- Installation COGO ex ENCG (huile). (EPO,2018).



Fig 9. Installation NAFTAL. (EPO,2018).



Fig 10. Installation COGO (huile). (EPO,2018).

➤ **Terminal à conteneurs :**

- 08 Cavaliers Gerbeurs de 60 T
- 06 Grues Portuaire de 63 T
- 08 Grues Portuaires de 42 T
- 12 Chariots élévateurs de 42 T
- 08 Chariots élévateurs de 32 T
- 10 Chariots élévateurs de 12 T
- 06 Chariots élévateurs de 10 T
- 26 Tracteurs (RO/RO – Rouliers)
- 20 Remorques 60 T. (EPO,2018).

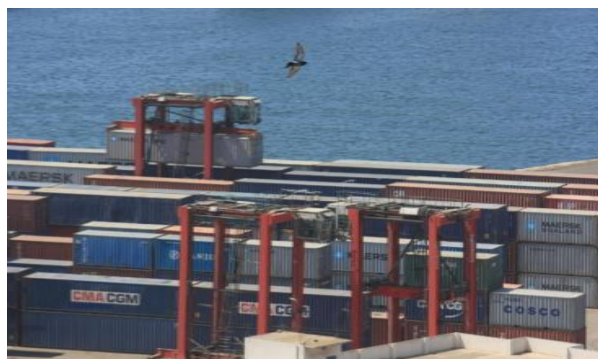


Fig 11. Terminal à conteneurs. (EPO, 2018)

➤ **Zones spécialisées :**

- Marchandises diverses :
 - Fer,
 - Bois,
 - Ciment en vrac,
 - Divers,

- Hangars de stockage. (EPO,2018).
- **Gare maritime :**
 - Superficie de 10.500 m².
 - 02 passerelles navire.
 - 02 postes d'accostage.
 - 08 Scanners bagages.
 - Saison estivale 2018 :
219 839 passagers.
75 106 véhicules. (EPO,2018).



(a)

(b)

**Fig 12.** Gare maritime d'Oran. (EPO, 2018).

II.3- Activités du port de commerce :

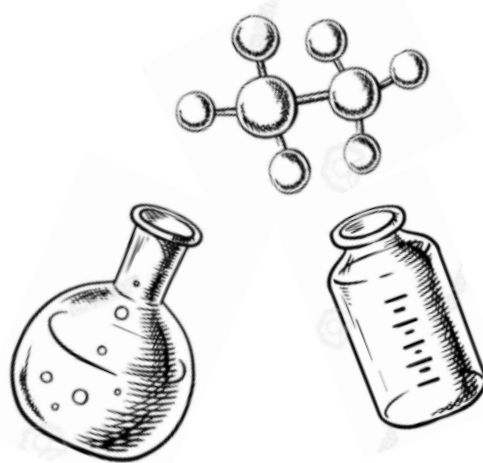
Trafic global (2018) : 8 463 313 tonnes.

Tableau 5. Activités du port de commerce. (EPO,2018).

Vrac solide	4 055 975 Tonnes.
Conteneurs 325 566 evp	1 591 301 Tonnes.
Gare maritime	219 839 passagers. 75 106 véhicules.
Cargo général, Bois, Fer, RAB Bilettes : 378 993 T HBI : 77 040 T Minier de Fer : 2 074 387 T	4 183 828 Tonnes.
RAB : 10 000 T (Tosyali) exp 600 000 T/a imp 300 000 T/m Ciment en vrac : 17 000 T (LAFARGE)	EXPORT.
Vrac liquide	223 510 Tonnes.

PARTIE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE



Chapitre3. Matériels et méthodes d'analyse

I Objectif :

Pour déterminer le degré de contamination métallique et évaluer la qualité de l'eau du port d'Oran, plusieurs prélèvements ont été effectués dans de différentes zones.

II Choix du site d'échantillonnage :

Pour l'étude de la contamination métallique, la baie d'Oran a été choisie pour les raisons suivantes :

Sa position géostratégique et sa proximité de la zone industrielle d'Arzew.

Les activités des usines et leurs rejets directs en mer.

Les rejets urbains : vu le manque des stations d'épuration, les eaux sont déversées directement en mer sans traitement préalable.

L'importance commerciale et industrielle du port d'Oran aux niveaux national et international.

III Localisation géographique :

Le Port d'Oran s'ouvre sur la rive sud de la méditerranée occidentale. Il est situé à environ 400 km à l'Ouest de la Capitale « Alger », a moins de 200 km des rivages ibériques, à proximité des autoroutes maritimes Est/Ouest, traversant la méditerranée, et à proximité des lignes maritimes Nord/Sud.

Coordonnées géographiques :

Latitude : 35° 41'27 N.

Longitude : -0° 38'30 O.

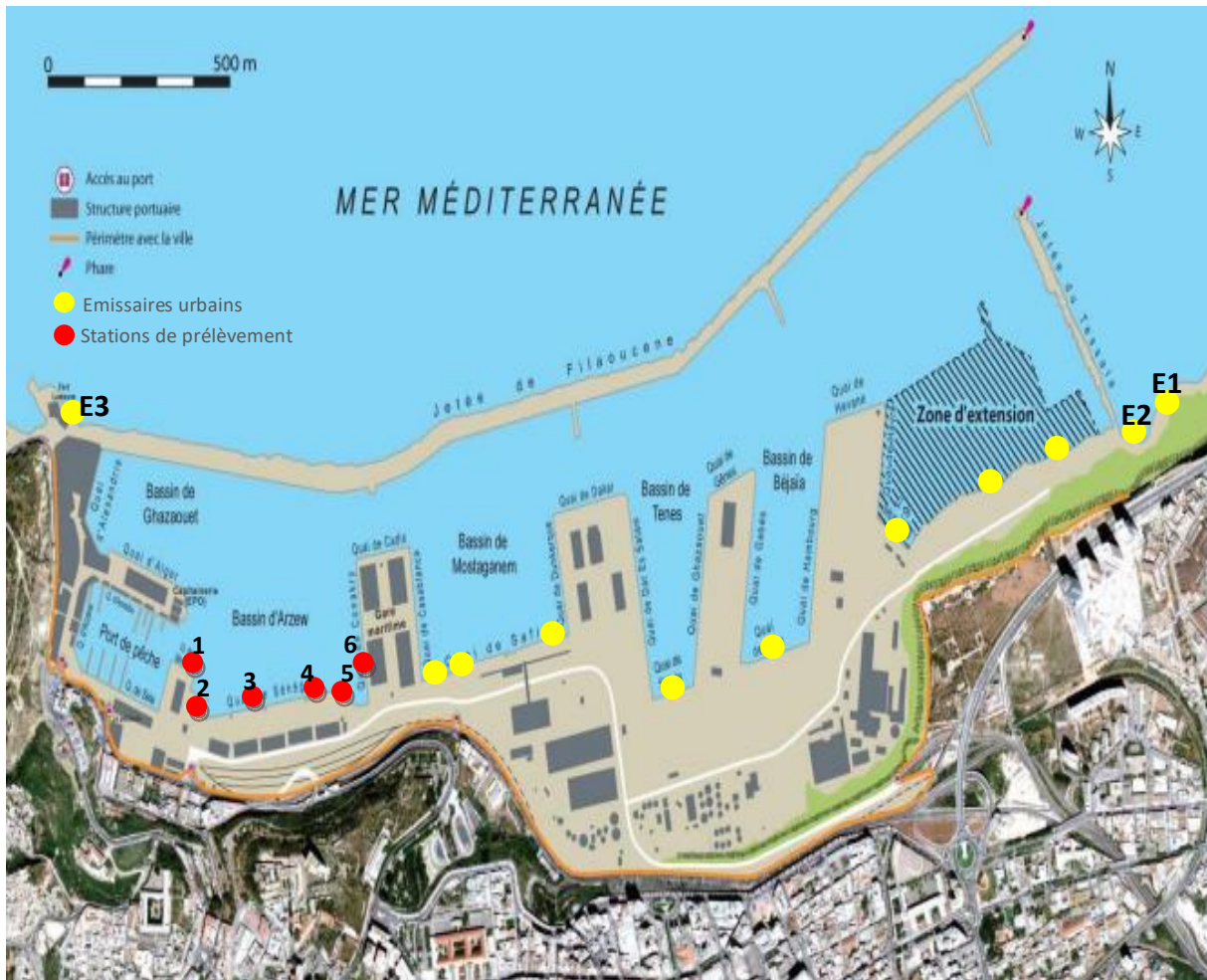


Fig 13. Carte de port d'Oran (Stations de prélèvement et Emissaires urbains).
(EPO, 2018).

On dénombre onze émissaires urbains (Fig13). Huit se déversent dans le port même. Les trois principaux débouchent à l'extérieur du port. Il s'agit, à l'ouest, de l'émissaire de Fort Lamoune (E3) et, à l'est, de l'émissaire de la Cheminée du Petit Lac (E2) et du collecteur de ceinture du centre-ville et d'Oran-est (E1). À lui seul, en effet, il évacuerait 80 % environ des rejets oranais (selon une communication orale des services d'assainissement de la Direction d'hydraulique d'Oran).

IV Echantillonnage :

IV.1- Heures et méthode d'échantillonnage :

L'échantillonnage a été exécuté le 16/02/2020.

6 prélèvements ont été effectués au niveau du port d'Oran, dans 6 différentes zones (fig13), à 15°.

Tableau 6. Heures de prélèvements.

Prélèvement	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Heure	10h13	10h36	10h54	11h15	11h37	12h00

Un plan d'échantillonnage doit être établi de façon à entraîner un nombre aussi faible que possible d'opérations de prélèvement et d'analyse, tout en permettant d'obtenir un résultat qui soit une estimation suffisamment précise de la vraie valeur de la grandeur mesurée. (Rodier & Legube, 2016).

L'échantillonnage a été effectué conformément aux recommandations techniques préconisées par RODIER et BERNARD (1992). Les échantillons d'eau du port ont été prélevés vers 1m de profondeur, afin d'éviter de recueillir le film de surface considérablement enrichi.

Les bouteilles en verre emballées avec du papier aluminium et bien propre, dans lesquelles sont recueillis ces échantillons d'eau, sont rincées 3 fois par le même échantillon avant d'être rempli par ce dernier. Après la mesure sur place de quelques paramètres physico-chimique tels que la température, la conductivité, l'indice de réfraction et le pH, les échantillons sont étiquetés et transportés dans une glacière en vue de leur stockage au réfrigérateur à +4°C jusqu'à analyse.

Les analyses ont été réalisées au niveau de l'Entreprise nationale de l'industrie électronique (ENIE).



(a)



(b)

Fig 14. Echantillons (Cliché Yacoubi Y., 2020)

IV.2- Matériels utilisés :

- 6 bouteilles en verre (1L)
- Thermomètre
- Conductimètre
- pH mètre
- Refractomètre
- Un sceau (5L)
- Une corde
- Papier aluminium
- Glacière

**Fig 15.** Matériels utilisés (Cliché Yacoubi Y., 2020)**IV.3- Caractéristiques physico-chimiques :****Tableau 7.** Caractéristiques physico-chimiques.

Prélèvement	P1	P2	P3	P4	P5	P6
Température (°)	16	15	15	16	16	16
Ph	7.8	7.7	7.7	7.6	7.7	7.6
Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$	2550	2550	2450	2550	2450	2350
Indice de réfraction (%)	3	4	3.8	4	3.6	2.7

V Dosage des métaux lourds par la Spectrométrie d'absorption atomique :**V.1- Principe :**

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955).

La spectroscopie d'absorption atomique permet de quantifier les éléments métalliques en solutions. Chaque élément a un nombre spécifique d'électrons associés à son noyau. La configuration orbitale normale et la plus stable des électrons est appelée état de base. Lorsque qu'une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. Lors du procédé d'absorption atomique l'énergie fournie à l'atome provient d'une source lumineuse appelée lampe à cathode creuse. L'atome dans son état de base absorbe l'énergie lumineuse à une longueur d'onde spécifique et passe à un état d'excitation. Un détecteur mesure la quantité de lumière absorbée et un signal électronique est produit en fonction de l'intensité lumineuse. Ce signal est traité et la quantité d'analyte dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée. Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption. La cellule d'absorption est en fait une flamme générée par la combustion d'acétylène en présence d'oxygène. L'échantillon à analyser est aspiré par l'appareil et transformé en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments contenus dans l'aérosol et les place en travers du faisceau de la lampe à cathode creuse. La lampe à cathode creuse émet le spectre lumineux spécifique à l'élément analysé. La cathode et l'anode de la lampe sont composées uniquement de l'élément dont le spectre lumineux doit être produit. Un potentiel électrique est appliqué entre l'anode et la cathode, ce qui a pour effet d'ioniser le gaz contenu dans la lampe. Les ions de gaz vont ensuite entrer en collision avec la cathode, ce qui déloge des atomes métalliques. Ces atomes vont aussi entrer en collision avec les ions de gaz ce qui les fait passer à un état d'excitation. Ils retournent aussitôt à leur état de base ce qui produit l'énergie lumineuse désirée.

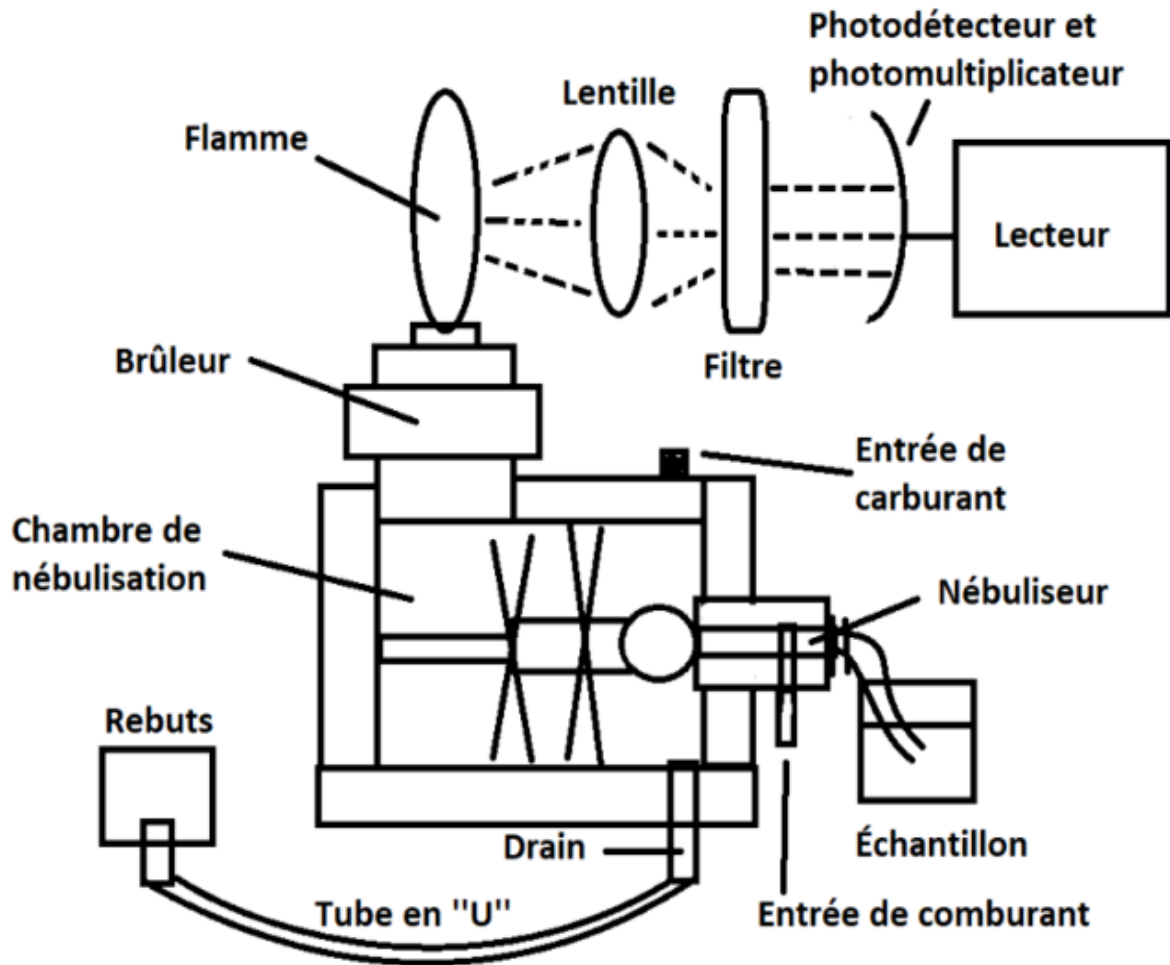


Fig 16. Schéma d'un spectromètre de flamme (Jenway, 2018).

V.2- Dosages des métaux étudiés :

V.2.1- Chrome hexavalent :

➤ Principe :

Cette méthode est spécifique du chrome hexavalent. Au pH utilisé (2,5), seul est extrait le chrome hexavalent. La complexation du chrome avec le sel d'ammonium de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique et l'extraction du complexe par la méthylisobutylcétone permet d'augmenter la sensibilité de la méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et d'atteindre des concentrations dosables comprises entre 1 et 200 µg/L.

➤ **Réactifs :**

- Utiliser de l'eau de qualité ultra-pure (type Milli Q ou ELGA).
- Acide nitrique ($d = 1,4$).
- Solution d'hydroxyde de sodium à 100 g/L.
- Solution du sel d'ammonium de l'acide pyrrolidino-dithiocarboxylique (APDC) à 20 g/L.

Si la solution est colorée, ajuster le pH à 2,5 et procéder à des extractions par la méthylisobutylcétone.

- Méthylisobutylcétone.
- Solution mère étalon de chrome hexavalent à 1 g/L :
- 1g de fil de chrome hexavalent non oxydé nettoyé à la toile d'émeri et au papier filtre.
- 60ml d'acide nitrique.
- 1 000 mL d'eau ultra-pure.

Dissoudre le chrome hexavalent dans l'acide nitrique à chaud. Après dissolution, laisser refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre. Ajuster le volume avec de l'eau ultra-pure.

- Solution fille étalon de chrome hexavalent à 10 mg/L. Diluer au 1/100 la solution mère.
- Solution fille étalon de chrome hexavalent à 0,4 mg/L. Diluer au 1/25 la solution précédente après avoir ajouté 1 mL d'acide nitrique.

V.2.2- Cuivre :

➤ **Principe :**

Le cuivre est dosé par spectrométrie d'absorption atomique à l'aide d'une flamme air acétylène oxydante en utilisant une lampe à cathode creuse au cuivre, à la longueur d'onde de 324,7 nm.

➤ **Réactifs :**

- Solution mère étalon de cuivre à 100 mg/L :
- 100 mg de cuivre métal
- 12 mL d'acide nitrique concentré

- 1 L d'eau ultra-pure

Dissoudre le cuivre dans 2 mL d'acide nitrique concentré puis ajouter 10 mL d'acide nitrique. Ajuster le volume à 1 litre avec de l'eau ultra-pure.

V.2.3- Fer :

➤ Principes :

Le fer complexé par le sel d'ammonium de l'acide pyrrolidino-dithiocarboxylique-1 (APDC) est extrait à pH 2,5 par la méthylisobutylcétone puis dosé par spectrométrie d'absorption atomique directement sur la solution obtenue.

➤ Réactifs :

- Utiliser de l'eau de qualité ultra-pure (type Milli Q ou ELGA).
- Acide nitrique ($d = 1,4$).
- Solution d'hydroxyde de sodium à 100 g/L.
- Solution du sel d'ammonium de l'acide pyrrolidino-dithiocarboxylique (APDC) à 20 g/L.

Si la solution est colorée, ajuster le pH à 2,5 et procéder à des extractions par la méthylisobutylcétone.

- Méthylisobutylcétone.
- Solution mère étalon de fer à 1 g/L :
- 1g de fil de fer non oxydé nettoyé à la toile d'émeri et au papier filtre
- 60ml d'acide nitrique.
- 1 000 mL d'eau ultra-pure.

Dissoudre le fer dans l'acide nitrique à chaud. Après dissolution, laisser refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 1 litre. Ajuster le volume avec de l'eau ultra-pure.

- Solution fille étalon de fer à 10 mg/L. Diluer au 1/100 la solution mère.
- Solution fille étalon de fer à 0,4 mg/L. Diluer au 1/25 la solution précédente après avoir ajouté 1 mL d'acide nitrique.

Chapitre4. Résultats et discussions

I Résultats d'analyses des métaux lourds :

Le tableau 8 représente les concentrations des métaux lourds (Cr^{+6} , Cu et Fe) dans les 6 échantillons, prélevés de la baie d'Oran.

Toutes les analyses ont été réalisées par la spectrométrie d'absorption atomique.

Tableau 8. Teneurs en métaux lourds en mg/l dans les 6 échantillons.

Prélèvements	Cr^{+6}	Cu	Fe
P1 (Station 1)	0.01	1.05	0.06
P2 (Station 2)	0.01	0.8	0.04
P3 (Station 3)	0.01	0.45	0.04
P4 (Station 4)	0.009	1.05	0.05
P5 (Station 5)	0.009	0.8	0.07
P6 (Station 6)	0.008	0.7	0.01

Les résultats d'analyses montrent que les 3 polluants recherchés dans les échantillons, sont présents au niveau du port d'Oran à des concentrations variables.

Le Cuivre est le métal le plus abondant par rapport au Chrome hexavalent et au Fer, avec une valeur maximale de 1.05mg/l (au niveau des stations 1 et 4), et une valeur minimale enregistrée au niveau de station 3 avec 0.45mg/l.

II Evaluation des teneurs métalliques moyennes de la baie d'Oran :

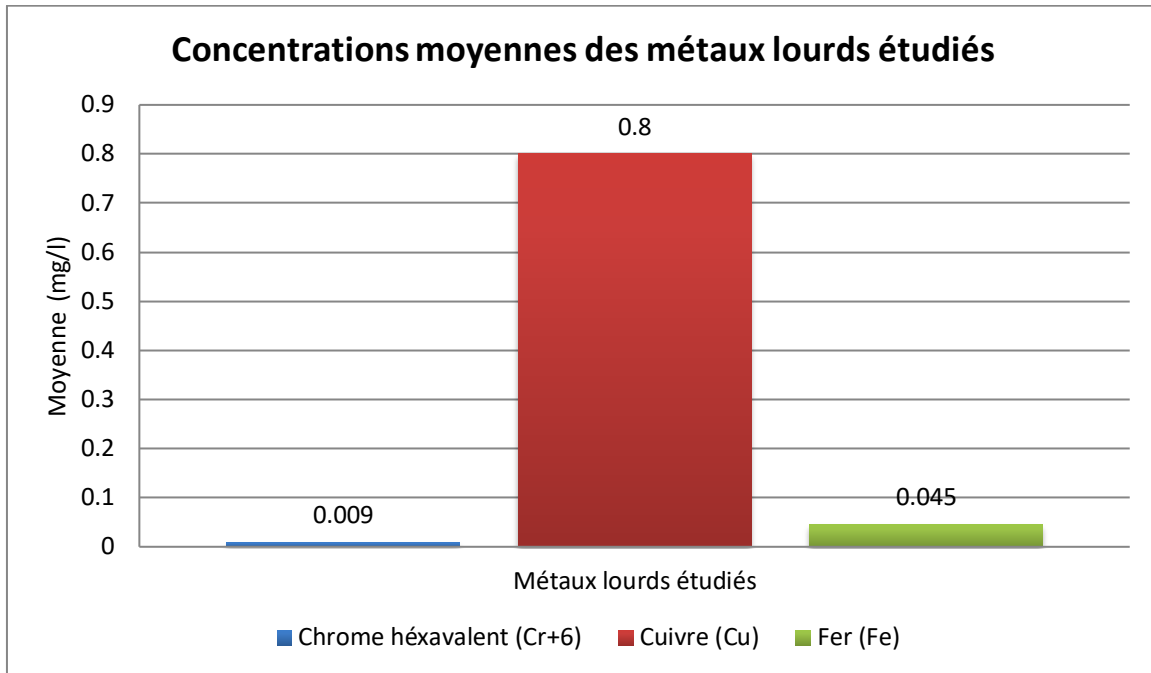


Fig 17. Concentrations moyennes des métaux lourds étudiés.

Les résultats obtenus, montrent que les concentrations moyennes des trois métaux lourds analysés se présentent sous l'ordre décroissant suivant $\text{Cu} > \text{Fe} > \text{Cr}^{+6}$.

III Interprétations des résultats et discussions :

III.1- Chrome hexavalent (Cr^{+6}) :

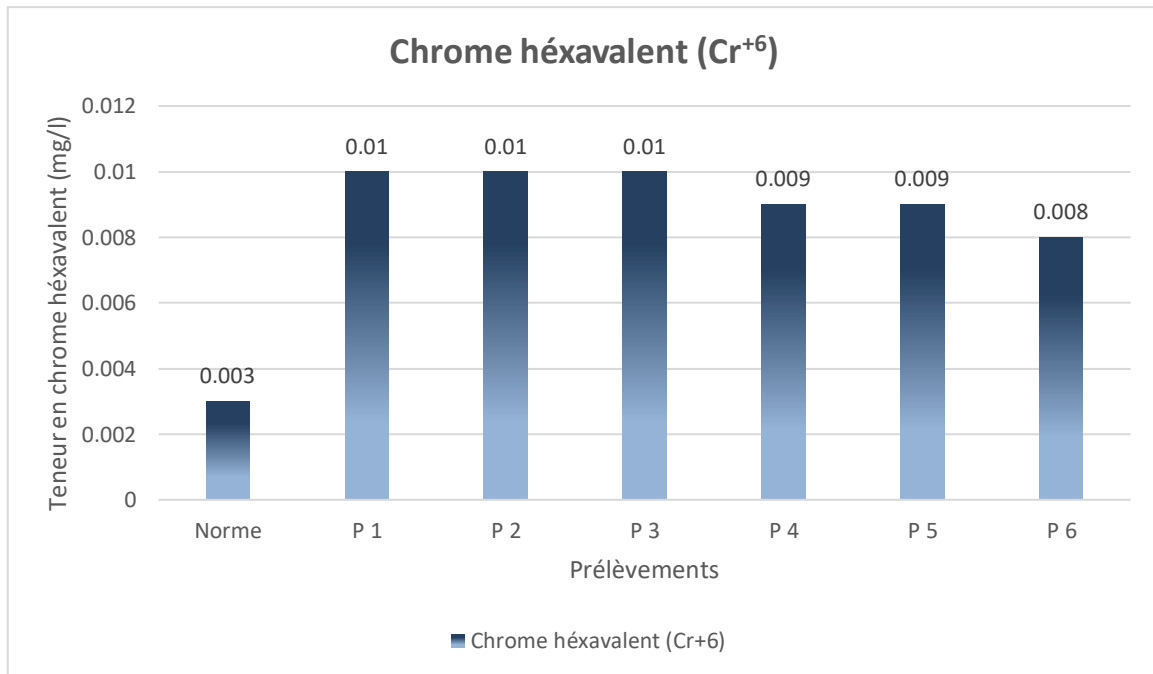


Fig 18. Teneur en (Cr^{+6}) au port d'Oran par rapport à la norme.

La concentration du Cr^{+6} dans les 6 stations (Fig18), montre une valeur maximale de 0.01mg/l enregistrée au niveau des stations (1,2 et 3), et une valeur minimale de 0.008 mg/l enregistrée au niveau de la station (6).

D'après le diagramme (Fig18), les résultats d'analyses réalisés par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ont montré que les concentrations du Cr^{+6} dans les 6 échantillons prélevés de différentes stations (Fig13), dépassent largement la norme (0.003mg/l) définie par NQE (Normes de qualité environnementale).

Ce dépassement est dû principalement aux eaux résiduaires domestiques (le chrome hexavalent est présent dans les produits pour automobile et les peintures), et aux rejets industriels de la ville d'Oran qui sont intégralement rejetées à la mer sans aucun traitement. (Fig13).

III.2- Cuivre (Cu) :

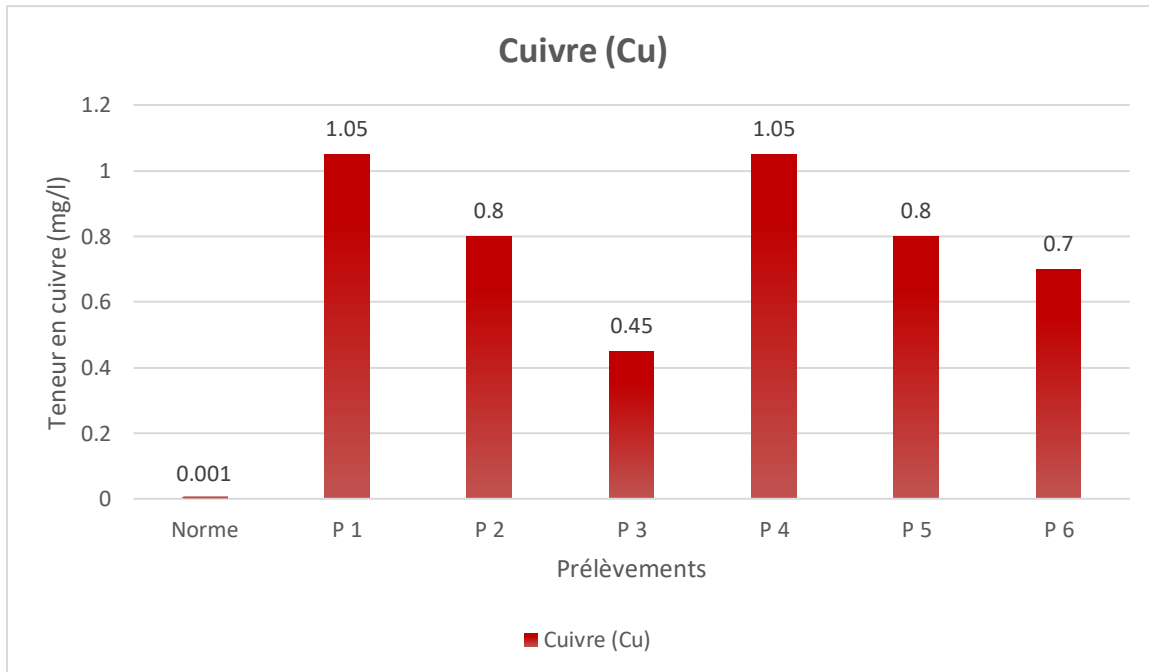


Fig 19. Teneur en (Cu) au port d'Oran par rapport à la norme.

Les résultats obtenus de l'analyse du Cu par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA), montrent que celui-ci est présent dans le port d'Oran à des teneurs importantes; Avec une valeur maximale de 1.05 mg/l enregistrée au niveau des stations (1 et 4), et une valeur minimale de 0.45 mg/l enregistrée au niveau de la 3^{ème} station de prélèvement.

On remarque dans le diagramme (Fig19) que les teneurs en cuivre dans les échantillons prélevés de 6 stations (Fig13), sont très élevées par rapport à la norme (0.001mg/l) préconisée par NQE (Normes de qualité environnemental).

Les principales causes de ces valeurs sont les peintures anti-salissures pour les coques de navires (antifouling), les rejets industriels (industries électriques, électroniques...), Agriculture (Pesticides).

III.3- Fer (Fe) :

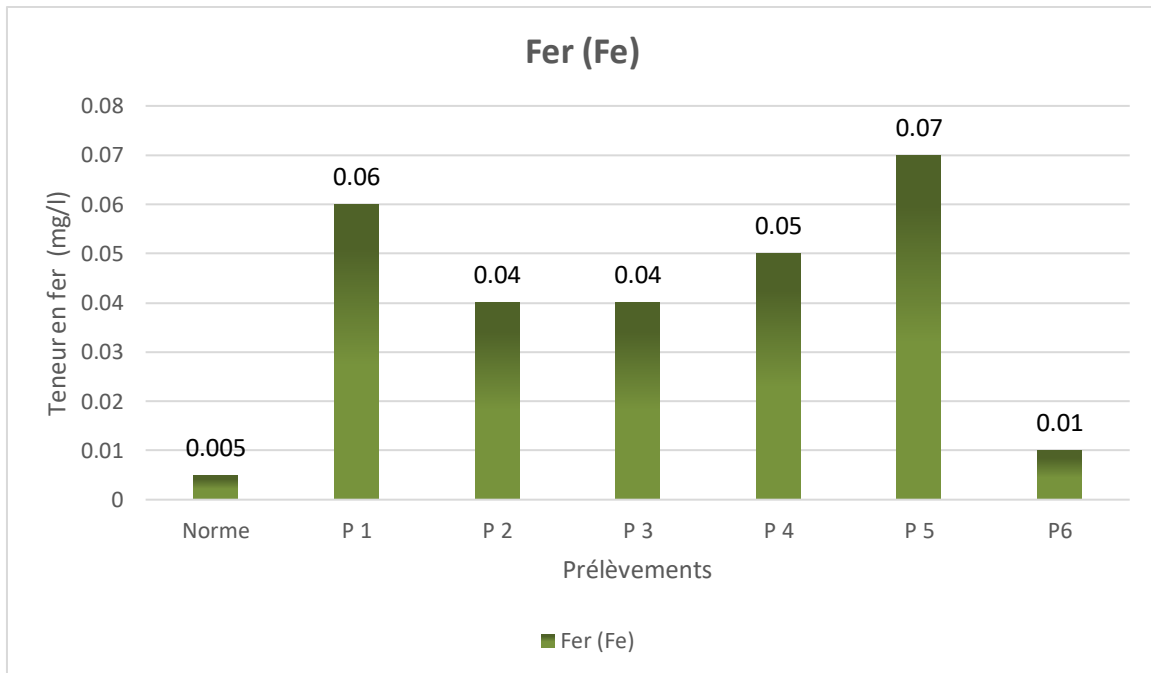


Fig 20. Teneur en (Fe) au port d'Oran par rapport à la norme.

La concentration du Fe dans les 6 échantillons (Fig20), montre une valeur maximale de 0.07mg/l enregistrée au niveau de la station 5, et une valeur minimale de 0.01 mg/l enregistrée au niveau de la station (6).

D'après le diagramme (Fig20), les résultats d'analyses réalisés par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ont montré que les concentrations du Fe dans les 6 échantillons prélevés de différentes stations (Fig13), dépassent largement la norme (0.005mg/l) définie par ISO (Organisation internationale de normalisation).

Ces concentrations sont dues principalement au transport du fer au niveau du port.

IV Recommandations :

Pour assurer la protection et la conservation de l'environnement marin, il convient de suivre ces recommandations :

- Encourager les chercheurs qui s'intéressent à l'élimination des métaux lourds par des processus naturels.
- Minimiser l'utilisation des métaux lourds toxiques en les remplaçant par des produits alternatifs.
- Encourager l'agriculture biologique (sans produits chimiques, sans pesticides...).
- Installer des stations de traitement des eaux usées industrielles et domestiques.
- Rénover les équipements endommagés des stations de traitement des rejets industriels et domestiques.
- Instituer un suivi continu des rejets au moyen d'analyses périodique pour connaître la composition exacte de ces rejets afin de contrecarrer, à temps les éventuels problèmes de pollution.
- La nécessité de créer, là encore, une cellule par complexe, chargée des problèmes liés à la sauvegarde de l'environnement.
- Cultiver l'esprit de protection de l'environnement non seulement au niveau collectif mais d'abord au niveau individuel.
- Lancer un projet de prévention de la pollution, priant les pêcheurs et les marins à rapporter leurs déchets et encourageant les ports à aménager des installations pour les déchets.
- Déposer les déchets toxiques, comme l'huile à moteur, les diluants à peinture et les herbicides, aux endroits désignés, jamais dans les égouts.
- Le recyclage du cuivre permet de réduire les émissions dans l'environnement et de diminuer l'énergie utilisée pour la production de cuivre.
- Le traitement ou la récupération du cuivre présent dans les rejets industriels par l'osmose inverse.

CONCLUSION

Cette étude porte sur la présence et la distribution de trois métaux lourds (Cr^{+6} , Cu et Fe) analysés par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique, afin de connaître l'état actuel de la contamination métalliques au niveau du port d'Oran.

Les résultats apportés dans la présente étude ont montré que:

- Parmi les trois éléments métalliques étudiés, on constate que la concentration en Cuivre est plus élevée que celle du Fer et du Chrome hexavalent.
- La teneur en Chrome hexavalent, Cuivre, et Fer est supérieure à la valeur recommandée dans tous les échantillonnages étudiés.
- Les concentrations en métaux enregistrés dans les différents échantillons d'eau peuvent être classés dans l'ordre décroissant suivant: $[\text{Cu}] > [\text{Fe}] > [\text{Cr}^{+6}]$.

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux et le milieu aquatique, les produits de consommation courante et sur l'homme. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer, d'où la nécessité de penser à une méthode efficace et moins polluante d'élimination de ces métaux.

Dans le cadre d'un contrôle sur le long terme du risque de pollution, il convient de continuer les investigations sur le degré de contamination dans le port d'Oran avec la réalisation des dosages d'autres métaux toxiques et sur d'autres organismes aquatiques, et poursuivre ce type d'étude tout au long des côtes Algériennes par l'adoption d'une meilleure politique d'aménagement.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

ANDI. (2013). Wilaya d'Oran.

Andromeda, R. The Effects of Iron in Water on Aquatic Life [en ligne].
<https://www.cuteness.com/article/effects-iron-water-aquatic-life>

ANSES. (2015). Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.

Belager, D. (2009). Utilisation de la faune macrobenthique comme bioindicateur de la qualité de l'environnement [en ligne]. maîtrise en biologie incluant un cheminement de type cours en écologie internationale : écologie internationale. Quebec : Université de Sherbrooke, 74 p. Disponible sur:
https://www.usherbrooke.ca/biologie/fileadmin/sites/biologie/documents/Programmes_d_etudes/Ecologie_internationale/Belanger_David_ECL_741_essai_verseion_finale.pdf.

CDC. Criteria for a Recommended Standard: Occupational Exposure to Hexavalent Chromium [en ligne].
https://www.cdc.gov/niosh/docs/2013128/pdfs/2013_128.pdf?id=10.26616/NIOSHPUB2013128

ChemistryExplained. Chromium [en ligne].
<http://www.chemistryexplained.com/elements/A-C/Chromium.html>

Chiffolleau, J.-F. (1994). le chrome en milieu marin. France : Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (Ifremer). 49 p.

Colas, S. (2011). Environnement littoral et marin. Paris: Chromatiques Editions. 164 p.

Doglioli, P., Escoubet, P., Prufer, Y., & Pagnota, S. (2011). Analyses des eaux portuaires. Utilisation de la technique des biopuces au Port de Beaulieu (Alpes-Maritimes) . Tanger: Conférence Méditerranéenne Côtière et Maritime. 6 p.

ECHA. (2009). Agence européenne des produits chimiques. Helsinki.

EPO. (2018). DEVELOPPEMENT & MODERNISATION . Oran.

Goeury, D. (2014). La pollution marine : Mers et océans. Paris : Atlante, Clefs concours. 15 p.

Hammond, C. R. (2004). "The Elements". In Handbook of Chemistry and Physics (81st ed) : CRC press. 34 p.

Hasan, H. (2005). Understanding the Elements of the Periodic Table : Iron. New York: The Rosen Publishing Group. 48 p.

- Helmenstine, A. M. (2019).** Copper Facts: Chemical and Physical Properties [en ligne].
<https://www.thoughtco.com/copper-facts-chemical-and-physical-properties-606521>
- INERIS. (2010).** Chrome Hexavalent.
- ISO. (2016).** Qualité du sol — Dosage du chrome(VI) dans les matériaux solides par digestion alcaline et chromatographie ionique avec détection spectrophotométrique. The International Organization for Standardization 17294.
- Jenway. (2018).** Flame Photometer. Instruction Manual 500 795/REV E/03-17. 48 p.
- JICA, MATE. ONEDD. (2008).** Projet de Renforcement de la Capacité de Surveillance Environnementale en Algérie. Alger.
- Lacoue-Labarthe, T. (2007).** Incorporation des métaux dans les œufs de la seiche. Thèse pour l'obtention du grade de Docteur : Océanologie Biologique & Environnement Marin. La Rochelle : Université La Rochelle, 221 p.
- Lennetch. (2012).** Water Treatment. 201.
- Masindi, V., & Muedi, K. L. (2017).** Environmental Contamination by Heavy Metals [en ligne]
<https://www.intechopen.com/books/heavy-metals/environmental-contamination-by-heavy-metals>
- Mauvernay, B. (2007, Octobre).** Nanocomposites d'oxydes de Fer en couches minces. These présentée en vue de l'obtention du Doctorat : Science et génie des matériaux. Toulouse : Université Toulouse III - Paul Sabatier , 226 p.
- Miquel, M. (2001).** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé [en ligne].
https://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-261_mono.html
- OSHA. (2009).** Hexavalent Chromium. [en ligne].
<https://www.osha.gov/SLTC/hexavalentchromium/>
- Patricia, R. P. (1990).** Cycles géochimiques de métaux en trace en méditerranée : rôle des apports anthropiques. Paris.
- RNO. (1998).** Surveillance du milieu marin. France : Edition 1998 Ifremer et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. 56 p.
- Rodier, J. (1996).** L'analyse de l'eau- Eaux résiduaires- Eaux de mer Tom 1 Et 2. France : 8^{ème} Edit Dunod. 1824 p. - (Technique et ingénierie).
- Rodier, J., Legube, B. (2016).** L'Analyse de l'Eau. France :10^{ème} Edit Dunod. 1579 p.

- Ruiz-Pino, P., Béthoux, J., Courau, P., Nicolas, N. (1990).** Trace metal pollution in the Mediterranean Sea. Thèse de doctorat : Terre, océan, espace. Paris : Université Paris-6, UA, C.N.R.S. B.P. 8, 06230 Villefranche-sur-Mer, France. 488 p.
- Rumpa Saha, Rumki Nandi, & Bidyut Saha. (2011).** Sources and toxicity of hexavalent chromium. *Journal of Coordination Chemistry*, 64 (10), 1782-1806.
- Shutterstock, R.** Les bases de la chimie : atomes, éléments, molécules et composés [en ligne].
<https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/chimie-introduction-chimie-atomes-molecules-fil-histoire-1456/page/2/>
- Solomon, F. (2009).** Impacts of Copper on Aquatic Ecosystems and Human Health [en ligne].
http://www.ushydrotech.com/files/6714/1409/9604/Impacts_of_Copper_on_Aquatic_Ecosystems_and_human_Health.pdf
- Soumaya, K., Hassan, E.-R., & Bouzid, S. (2010).** Contamination par les Métaux Lourds de la Frange Côtière de Tetouan. Tanger: La Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée (CIESM).
- Street, A. (1994).** *Metals In The Service Of Man* (10th Edition). Royaume-Uni : Penguin UK 10th edition. 320 p.
- Terence, B.** Metal Profile: Iron [en ligne].
<https://www.thoughtco.com/metal-profile-iron-2340139>
- Velma, V., Vutukuru, S., & Tchounwou, P. B.** Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review [en ligne]
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2860883/#:~:text=Hexavalent%20chromium%2C%20one%20of%20the,%2D%20and%20time%2Ddependent%20manner.>

ANNEXE

I. Généralité sur la spectrométrie d'absorption atomique

La SAA est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh en 1955. Elle fournit un puissant instrument analytique quantitatif.

I.1. Principe :

C'est l'analyse par l'absorption de radiations d'une certaine longueur d'ondes (UV-Vis), par des atomes libres à l'état fondamental conduisant à un passage d'un de ses électrons externes d'une orbite électronique à une autre et un changement de l'énergie. Cette absorption est spécifique à chaque élément. Une source de rayonnement émet des radiations spécifiques correspondant à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état excité de l'échantillon à analyser. L'analyte doit être transformé en atomes libres à l'état fondamental capables d'absorber une partie de ce rayonnement. Le rayonnement non absorbé passe par un monochromateur jusqu'à un détecteur. L'absorption est ensuite mesurée, elle dépend directement du nombre de particules à l'état fondamental qui est en fonction linéaire de la concentration de l'analyte ($A = k c$, où k est un coefficient propre à chaque élément). Cependant en pratique, cette relation est difficile à vérifier. La gamme de dosage donnée généralement par le constructeur dépend de la raie utilisée. La courbe d'étalonnage peut être déterminée par la méthode directe pour une matrice simple (un seul élément à doser) ou par la méthode des ajouts dosés si la matrice est complexe ou inconnue.

Le rapport entre le nombre d'atomes à l'état fondamental, N_0 , et le nombre d'atomes à l'état excité, N_j , est faible. Il est décrit par la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Où g le rapport des poids statistiques ($g = 2J + 1$), J étant le nombre quantique du moment angulaire électronique, T la température en kelvin, k constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K), ΔE écart d'énergie en joules.

I.1. Appareillage :

L'instrumentation est presque identique pour toutes les méthodes atomiques bien que la configuration des composantes doive y être modifiée. Un spectrophotomètre d'absorption atomique comprend généralement une source, un atomiseur, un monochromateur, un détecteur et un dispositif d'acquisition. Son coût est relativement faible par rapport à celui de la spectroscopie d'émission. On retrouve des spectromètres à simple faisceau et ceux à double faisceaux. La sensibilité est déterminée par la source de rayonnement et l'atomiseur. Puisque les lampes utilisées usuellement ont la même largeur de raies, la plus grande différence est attribuable au type d'atomiseur. Chacune des techniques utilise différents types d'atomiseurs. I.2.1. La source :

C'est une source lumineuse qui émet le spectre caractéristique de l'élément à analyser. Il est important que la source émette des raies plus étroites que la raie d'absorption. Ainsi, deux types de lampes répondent bien à cette exigence :

a) Lampe à cathode creuse :

C'est la source la plus utilisée, elle émet un spectre discontinu. Elle est constituée d'une enveloppe de verre scellée contenant une cathode métallique cylindrique creuse et une anode en tungstène ou en nickel. L'enveloppe est aussi pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz. L'ampoule est remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mmHg. Le spectre d'émission comporte des raies intenses qui dépendent de l'élément constituant la cathode. 40 espèces métalliques sont couramment utilisées. La sélectivité élevée de la SAA est due au fait qu'on utilise pour chaque élément une lampe particulière.

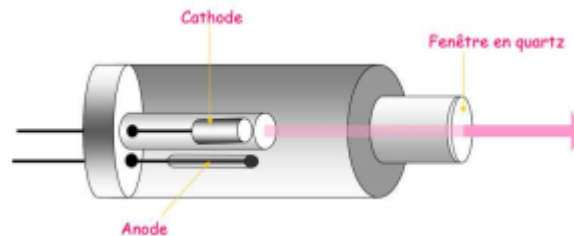


Fig 1. Schéma d'une lampe à cathode creuse.

En appliquant une ddp (environ 300 V) entre les deux électrodes, le gaz rare s'ionise et bombarde la cathode. Des atomes libres et excités par chocs sont donc arrachés. Il y a par la suite une désexcitation radiative caractéristique de ces atomes en revenant à leur état fondamental.

b) Lampe à décharge sans électrode :

Elle est constituée d'un tube en quartz scellé contenant un gaz inerte et une petite quantité d'une espèce métallique, ou d'un de ses sels, le tout sous une pression de quelques mmHg. L'énergie est fournie par un champ électrostatique intense. Le gaz inerte s'ionise et les ions sont accélérés jusqu'à une énergie nécessaire pour arracher et exciter les atomes métalliques. Il y a alors, tout comme pour la lampe à cathode creuse, une désexcitation radiative caractéristique.

1.2.2. L'atomiseur :

La SAA nécessite d'avoir les atomes à l'état fondamental, afin d'observer les raies caractéristiques de l'élément. L'atomiseur doit donc fournir des atomes libres sans les exciter. Il faut de la chaleur pour faire passer l'échantillon généralement en solution à l'état d'un gaz atomique. Cette chaleur peut être générée par une flamme ou par un four de graphite. La SAA de flamme analyse seulement les solutions, tandis que la SAA de four de graphite analyse les solutions, les boues liquides et les solides.

a) Atomiseur de flamme :

Il consiste en un nébuliseur et un brûleur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse et sous l'effet de la différence de pression, la solution de l'analyte généralement aqueuse, est alors aspirée dans un capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol contenant le comburant (en général le gaz à haute pression) est mélangé au carburant. Ce mélange arrive au brûleur qui libère une large flamme composée de quatre zones. Le solvant est éliminé dans la zone primaire. Il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. C'est dans la région secondaire qu'a lieu la vaporisation. L'atomisation a lieu dans la zone tertiaire. La flamme est caractérisée par sa réactivité chimique, sa température et son spectre.

La durée du passage de l'échantillon dans la flamme est très courte donc une portion significative n'a pas le temps d'être atomisée, ce qui limite la sensibilité de la méthode. Cette dernière peut être améliorée en jouant sur la température (2000- 4000 K) qui dépend du mélange combustible-comburant utilisé. Ce mélange est choisi adéquatement en fonction de l'échantillon à analyser. De plus, le nombre d'atomes à l'état fondamental est peu affecté par une faible variation de température (la loi de Boltzmann). La flamme air/acétylène (2500°C) est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. La flamme N₂O/acétylène est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène. La limite de détection est typiquement de l'ordre de ppm.

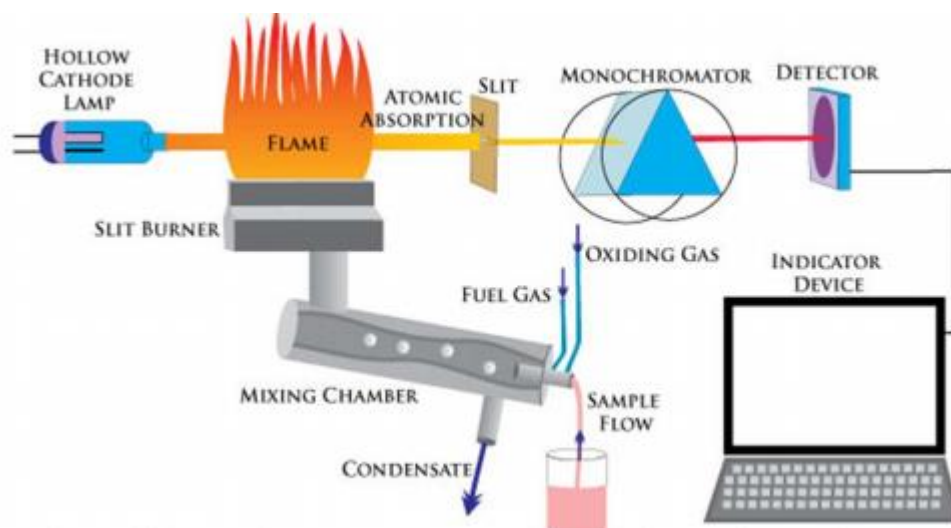


Fig 2 : Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de flamme.

Quelques éléments (l'arsenic, le bismuth, l'étain, le sélénium) sont difficilement réduits à l'état atomique quand ils sont dans des états d'oxydation élevés. Pour les doser, on fait réagir l'échantillon, en amont du spectrophotomètre, sur un agent réducteur (NaBH₄ ou

SnCl₂) en milieu acide. Il se forme un hydruure volatil de l'élément qui est entraîné par un gaz de balayage vers une cellule en quartz placée dans la flamme du brûleur.

b) Atomiseur électrothermique :

Lorsque le seuil de détection de l'atomiseur de flamme excède la valeur requise, l'emploi d'un atomiseur électrothermique s'avère utile. Sa limite de détection est de l'ordre de ppb. En effet, malgré les quelques restrictions que celui-ci présente, il permet un accroissement de la sensibilité. Ainsi, contrairement à l'atomiseur de flamme où seule une fraction de l'échantillon est atomisée, ici l'atomisation est totale et rapide. En outre, le temps de séjour moyen des atomes dans le trajet optique est relativement long. L'atomiseur électrothermique commercial le plus approprié en SAA est le four en graphite ; où l'atomisation se produit dans un four en graphite cylindrique, ouvert aux deux extrémités et qui contient un trou au centre pour la présentation des échantillons. Deux courants de gaz inertes (argon) sont utilisés. Le courant externe empêche l'air de rentrer dans le foyer et le courant interne garantit que les vapeurs générées dans la matrice de l'échantillon sont rapidement éloignées du four. Cette atomisation se fait en trois étapes ; l'évaporation, la décomposition et enfin l'atomisation proprement dite. Le chauffage de l'échantillon entraîne l'évaporation et la décomposition, grâce à la mise en contact du tube avec des pièces électriques, à travers desquelles on fait passer un courant plus ou moins intense, ce qui a pour effet d'élever la température (2000 à 3000 °C) et ainsi permet d'atomiser l'échantillon en quelques millisecondes. L'élévation de température est moins brusque et l'atomisation est retardée. Afin d'améliorer la reproductibilité, on introduit souvent une plate-forme à l'intérieur du tube de telle sorte que l'échantillon ne soit plus en contact avec lui. Enfin, les spectres d'absorption sont recueillis grâce à un dispositif d'acquisition des données à grande vitesse, cette dernière s'avérant nécessaire car les produits d'atomisation s'échappent rapidement du tube. Des systèmes de refroidissement et de sécurité (flux de gaz inertes) doivent être préalablement mis en place.

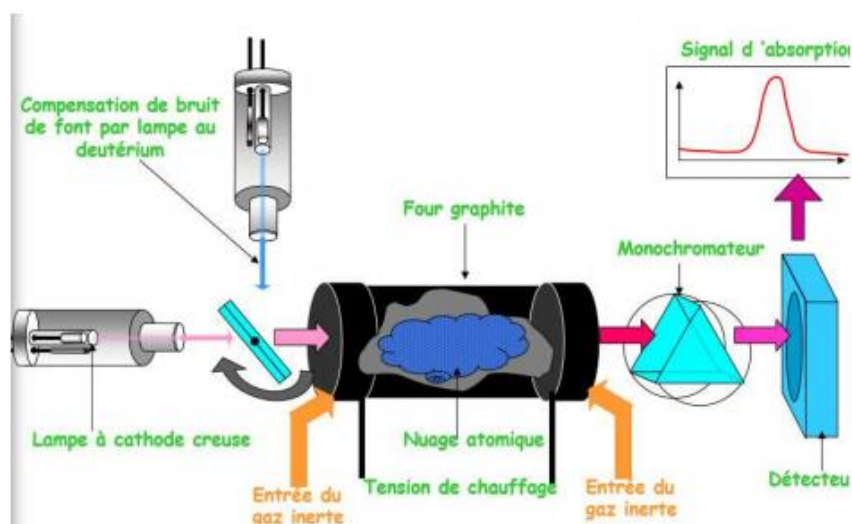


Fig 3. Schéma d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec four en graphite.

Bien qu'étant beaucoup plus sensible et moins exigeant sur la taille de l'échantillon que l'atomiseur de flamme, ce type n'en garde pas moins une incertitude relative plus grande. À cela s'ajoute la lenteur de l'expérimentation due aux manipulations nécessaires pour contrer les problèmes d'interférences. C'est pourquoi, on restreint généralement l'emploi du four en graphite à la détection d'ultra-traces.

1.2.3. Le sélecteur de longueur d'onde (monochromateur) :

En général, il n'est pas nécessaire d'utiliser un monochromateur de haute précision car la largeur de raie de la source est une première sélection. Un simple filtre de verre est souvent adéquat pour quelques métaux alcalins. Toutefois la plupart des instruments de SAA sont munis d'un monochromateur. Son rôle consiste à choisir la raie la plus intense et d'éliminer toute lumière, quelle que soit son origine, ayant une longueur d'onde différente de celle à laquelle on travaille (les raies du gaz de remplissage dans la source, d'éventuelles impuretés ou de l'atomiseur).

1.2.4. Le détecteur :

Il mesure les intensités lumineuses nécessaires au calcul des absorbances. L'absorption spécifique est due à l'élément à doser. L'absorption non spécifique est due à l'absorption continue de la matrice.

On a : Absorbance spécifique = Absorbance totale – Absorbance non spécifique Plusieurs types de détecteurs sont adéquats. Le choix de celui-ci se fera, pour chaque raie d'absorption sélectionnée pour l'analyse, en fonction de sa réponse en fréquence. Le détecteur le plus couramment utilisé est un photomultiplicateur.

1.2. Les interférences :

Un élément est dosé par sa raie la plus intense qui correspond généralement à sa raie de résonance. Cependant, plusieurs facteurs peuvent affecter la position de cette raie donc conduire à des dosages inexacts. Les interférences ne pouvant être spécifiées parce que leur cause peut être inconnue ou de nature complexe.

Tout comportement de l'échantillon qui est différent de la référence crée une interférence. En général, On doit utiliser des solutions de référence qui devraient idéalement contenir toutes les composantes de l'échantillon, de même que le solvant et dans les mêmes proportions, mis à part l'élément que l'on veut déterminer. Les influences de la flamme, des matériaux graphites, de la cellule de quartz n'apportent pas d'interférence puisque l'échantillon et le standard sont affectés également. On dénombre deux catégories d'interférences :

I.3.1. Interférences spectrales ou physiques (= absorptions non spécifiques) :

Elles sont dues à une isolation incomplète des radiations de l'élément de l'échantillon à analyser généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées (ex. changement de viscosité entre les étalons et les échantillons). Ces interférences affectent la mesure spectrale d'absorbance de l'analyte en causant des erreurs dans la détermination de sa concentration par :

- Superposition de la raie de l'élément à doser et les raies appartenant à un autre élément. Un choix adéquat de la raie d'absorption palie aisément à ce problème.

- Superposition d'absorbances provenant de molécules

- Diffusion de la lumière incidente sur des petites particules solides formées dans l'atomiseur pendant la nébulisation ; les autres sels métalliques présents à une forte concentration dans l'échantillon s'insolubilisent. Pour surmonter ce problème, on fait deux mesures. La première à la longueur d'onde de la raie de résonance (absorption et diffusion). La deuxième à une longueur d'onde complètement différente de la raie de résonance (le métal n'absorbe plus mais il y'a toujours l'effet de diffusion). On fait ensuite la différence des deux mesures, d'où l'absorption du métal que l'on veut doser.

- Bruit du fond.

Dans le but de soustraire de l'absorbance non spécifique, lors des réglages préliminaires de l'appareil, il faut ajuster $A = 0$ si on veut obtenir une mesure correcte.

Correction du bruit de fond :

- Par lampe au deutérium :

Une seconde source continue, constituée par une lampe à deutérium est rajoutée. Les mesures reposent sur l'emploi d'un miroir tournant. On commence d'abord par régler le monochromateur sur la raie choisie pour le dosage de l'élément à évaluer. Quand la lampe à deutérium est sélectionnée, on évalue pratiquement le seul fond d'absorption car la bande passante est une centaine de fois plus large que la raie d'absorption choisie. Quand la lampe à cathode creuse est sélectionnée, on mesure cette fois l'absorbance totale (fond d'absorption et absorption de l'analyte). Les absorbances étant additives, la différence entre les deux mesures permet de connaître l'absorption due au seul élément.

- Par effet Zeeman :

On place un électroaimant au niveau de l'atomiseur ainsi qu'un polariseur sur le trajet optique. Le champ magnétique provoque une perturbation des états d'énergie des électrons. Ce phénomène modifie l'aspect du spectre de l'élément correspondant, du moins si la valeur du champ atteint au minimum 1 tesla. Tous les éléments ne se comportent pas de la même manière. Dans le cas le plus simple, on observe que la raie d'absorption observée sans champ, conduit à trois nouvelles raies polarisées (voir figure.5.), dont l'une, appelée composante p, conserve la position initiale tandis que les deux autres, appelées composantes satellites s, sont décalées symétriquement de part et d'autre de la composante p. Les directions de polarisation des raies p et s sont perpendiculaires. En interposant sur le trajet optique un polariseur orienté convenablement, on pourra effacer ou non la composante p d'absorption due à l'élément alors que contrairement aux atomes de l'élément, les particules et fumées en suspension ne seront pas affectées par cet effet.

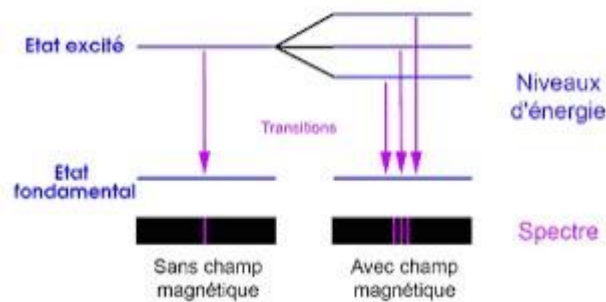


Fig 4. Effet Zeemann.

- Par la méthode Smith Hieftje :

On utilise une lampe pulsée qui passe alternativement d'un régime normal (10 mA) à un régime forcé (500 mA). En régime normal, on mesure globalement la somme du fond d'absorption et de l'absorption de l'élément, alors qu'en régime forcé, on mesure le fond d'absorption, puisque la lampe n'émet pratiquement plus à la longueur d'onde choisie. La différence entre ces deux mesures d'absorbance, faites de manière répétitive, permet donc de calculer l'absorption du seul élément dosé. Quand on augmente brusquement l'intensité d'une lampe à cathode creuse, l'aspect des raies d'émission change. Leur profil s'élargit, conséquence attendue de l'augmentation de température de la cathode, et il apparaît en leur milieu une partie moins intense. Ce phénomène provient de la cathode dont la température élevée provoque une sorte d'évaporation des atomes. Ce nuage d'atomes réabsorbe une fraction de la lumière, précisément de même longueur d'onde que celle qui provient de la partie émissive de cette cathode. Cette auto-absorption est exploitée pour déterminer la part du bruit de

fond dans l'absorption totale. Ces trois méthodes de correction présentent des avantages et des inconvénients. La méthode D2 utilise un montage optique plus complexe avec une seconde source, la méthode Zeeman est coûteuse, la méthode Smith Hieftje nécessite des lampes spéciales. Le choix du dispositif de correction doit être fait en fonction des applications prévues.

I.3.2. Interférences non-spectrales ou chimiques :

Ces interférences sont dues soit au fait que certains sels métalliques sont difficiles à atomiser, ou qu'ils forment des oxydes réfractaires. L'anion qui accompagne le cation que l'on dose joue un rôle important. Exemple : Le CaCl_2 est plus facile à atomiser, donc plus facile à doser que du Ca sous forme de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Donc, on n'utilise jamais l'acide phosphorique pour redissoudre les échantillons après minéralisation, car il forme des phosphates difficiles à atomiser. Il faudra faire l'étalonnage et les dosages sous la même forme saline ; par exemple, si on dose du Ca dans CaCl_2 , on prendra CaCl_2 pour faire la gamme d'étalonnage.

Soit lorsque l'analyte est un élément facilement ionisable, ce qui ne permet pas de le doser. On choisit donc des conditions de température qui permettent d'éviter l'ionisation. Cependant, on ne peut pas toujours l'éviter. L'ajout d'un autre élément plus facilement ionisable modifie l'équilibre d'ionisation de l'analyte (effet tampon) et donc accroître l'absorbance.

I.4. Avantages et limitations :

La SAA est une méthode quantitative simple, rapide, sensible, très sélective et relative (il faut donc faire une courbe d'étalonnage). Elle nécessite une faible quantité d'échantillon. Les solutions étalons sont faciles à préparer. Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

- Pour des raisons technologiques, certains éléments ne peuvent être analysés.
- L'existence parfois d'interférences chimiques sévères.
- L'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée.
- Ne permet pas l'analyse simultanée d'éléments.
- Nécessité d'avoir des concentrations assez faibles (afin de respecter le domaine de linéarité de la loi de Beer-Lambert).