

**Faculté des Sciences  
Département de Chimie**

**Laboratoire de Recherche  
Spectrochimie et Pharmacologie Structurale**

**MEMOIRE DE MASTER EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Physique et Analytique**

**Académique**

**Sujet : Détermination des éléments traces de la biomasse du  
barrage Hammam Boughrara, coté Oued Mouilah.**

Présenté par : *MAHI MOHAMMED REDA.*

Soutenu le: *28 Juin 2015.*

**Membres de Jury :**

	<b>Noms et Prénoms</b>	<b>Grade à Université ABB Tlemcen</b>
Président	<i>Mr. LARABI L</i>	<i>Professeur</i>
Examineur	<i>Mr. HAREK Y</i>	<i>Professeur</i>
Examineur	<i>Mr. ZIANI CHERIF C</i>	<i>Professeur</i>
Examineur	<i>Mr. ABDELOUAHID D.E</i>	<i>Professeur</i>
Encadreur	<i>Mr. DAHMANI B</i>	<i>Professeur</i>

Année Universitaire 2014/2015

UNIVERSITE DE TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

*Laboratoire de Recherche*  
*Spectrochimie et Pharmacologie Structurale.*

*Détermination des éléments traces de la biomasse du barrage Hammam*  
*Bouhrara, coté Oued Mouilah*

## *Dédicaces*

*À mes chers parents*

*À mon unique frère : Kheireddine*

*À mes deux petites sœurs*

*À mon ami et frère de cœur : Ghellai Imadeddine*

*À tous mes amis(es)*

*À tous ceux et celles qui ont choisi de se consacrer à la science*

*À tous ceux et celles qui m'ont aidé et soutenu même par la bonne  
parole*

*À la mémoire de ma grande mère.*

## **Remerciement**

*Tout d'abord je remercie, Dieu, le tout puissant à qui je rends grâce, qui a éclairé le chemin du savoir et de sagesse et qui ma donné la foi et le courage pour terminer ce travaille.*

*Le présent mémoire a pu être réalisé grâce à la sollicitude, au soutien et aux encouragements de nombreuses personnes aux quelles il m'est particulièrement agréable d'adresser mes sincères remerciement.*

*Je tiens à exprimer toute ma profonde reconnaissance à monsieur B.DAHMANI, professeur à l'université de Tlemcen et chef de laboratoire spectro-chimie et pharmacologie structurale, encadreur de ce mémoire, qui ma fait bénéficier de ses compétences et ses précieuses recommandations, je lui remercie aussi pour son sérieux, sa disponibilité et son dévouement de son travail.*

*Je remercie vivement Monsieur Larabi Lahcen, Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs Harek Y, Ziani Chérif C et Abdelouahid D.E, Professeurs à l'université de Tlemcen pour m'avoir honoré de leur présence en acceptant de juger ce travail.*

*Je remercie également de tout mon cœur tous les enseignants qui ont contribué à mon apprentissage depuis mon jeune âge à ce jour, et je leur adresse mes*

*sentiments respectueusement reconnaissant pour tout le savoir qu'ils m'ont prodigué.*

*Je remercie sincèrement tous ceux qui m'ont aidé à réaliser le travail d'analyse et de caractérisation en particulier Dr. Melkaoui Chikfi, Khouani Zoubir et Mekhlouf Hamdi.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes très chers parents pour le courage et le sacrifice qu'ils ont consenti pour moi, en leurs souhaitant une longue vie pleine de joie et de santé.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à tous mes collègues qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail plus particulièrement Imadeddine Ghellai.*

*Je remercie toutes les personnes qui m'ont demandé où j'en étais de la rédaction de mon manuscrit et encore plus toutes celles qui ne m'ont rien demandé !*

*Et pour terminer je remercie celle qui a toujours été là et qu'on oublie trop souvent, celle qui m'a le plus soutenu : ma chaise !*

*Que ceux qui ne sont pas nommés ici me pardonnent, s'ils ont été oubliés, ce n'est que par l'écrit ...*

*Merci à Tous.*

# ***RESUME***

# RÉSUMÉ

La contamination métallique des écosystèmes aquatiques a attirée l'attention car elle constitue en effet l'un des aspects de la pollution le plus menaçant pour ces milieux. Par ses effets toxiques, elle est capable d'engendrer des situations critiques voire dangereuses. Contrairement à de nombreux toxiques organiques, les éléments en traces métalliques ne sont pas totalement éliminés par voie biologique et par conséquent sont sujets à un effet cumulatif dans les divers compartiments de l'écosystème (eau, sédiment, faune et flore).

Cette étude qui avait comme objectif de contribuer à connaître l'état actuel de la contamination métallique dans le barrage de Hammam Boughrara coté Oued Mouilah , nous a permis de mettre en évidence la présence de quelques métaux dans la zone d'étude et d'évaluer leurs accumulations chez les micro-algues vertes.

Les résultats de l'analyse ICP-OES des échantillons d'eau montrent que les concentrations moyennes du manganèse, du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre sont au-dessus des normes admises par l'OMS.

La même analyse pour les échantillons des micro-algues montrent une accumulation importante d'aluminium, du fer, du strontium et du manganèse mais avec des teneurs inférieures aux normes proposées par l'IAEA. Le cobalt présente l'exception avec une concentration qui dépasse la norme.

**Mots clés** , Contamination métallique, Hammam Boughrara, Analyse ICP-AES, Micro-algues.

## ملخص

إن التلوث المعدني للنظام البيئي المائي قد جذب الانتباه نحوه و ذلك لأنه يمثل واحدا من أوجه التلوث الأكثر تهديدا و فتكا لهذا النظام.

يمكن لهذا النوع من التلوث أن يحدث أضرارا خطيرة و مستديمة و هذا لأن العناصر المعدنية الموجودة في المياه بكميات قليلة ليست قابلة للإزالة بيولوجيًا عكس ما هو عليه الحال بالنسبة للملوثات العضوية.

هذه الدراسة و التي كان الهدف منها الوصول لمعرفة الوضع الحالي للتلوث المعدني في سد حمام بونجراة و بالأخص جانب واد مويج ، قد مكنتنا من إثبات وجود بعض المعادن في مياه هذا الأخير كما مكنتنا من تقييم مدى تشبع الطحالب الخضراء المجهرية بهذه العناصر.

أفضت نتائج تحليلنا لعينات المياه باستعمال ICP-OES إلى أن التركيزات المتوسطة من النيكل ، المنغنيز ، الحديد ، الكوبالت و من النحاس تفوق المعايير المحددة من طرف منظمة الصحة العالمية OMS.

استعمال نفس التقنية لتحليل عينات الطحالب الخضراء المجهرية بينت تشبعا مهماً بالالمنيوم ، الحديد ، السترونتيوم و المنغنيز و لكن بكميات لم تتعد المعايير الثابتة لمنظمة IAEA باستثناء عنصر الكوبالت الذي فاق بتركيزه هذه المعايير.

**الكلمات المفتاحية** ICP-AES ، التلوث المعدني ، حمام بونجراة ، الطحالب المجهرية.



***LISTE DES FIGURES  
ET DES TABLEAUX***

## Liste des figures

<b>Figure I-1</b>	: <i>Caulerpa</i> "10 cm" .....	<b>3</b>
<b>Figure I-2</b>	: <i>Spirogyra</i> "10 $\mu\text{m}$ " .....	<b>3</b>
<b>Figure I-3</b>	: Domaines d'application des algues microscopiques .....	<b>8</b>
<b>Figure I-4</b>	: Schéma de principe de l'excitation et de l'émission .....	<b>15</b>
<b>Figure I-5</b>	: Photographie d'un plasma d'argon.....	<b>16</b>
<b>Figure I-6</b>	: Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES.....	<b>17</b>
<b>Figure I-7</b>	: Photographie du système d'introduction d'échantillon.....	<b>18</b>
<b>Figure I-8</b>	: Schéma du système d'introduction d'échantillon.....	<b>18</b>
<b>Figure I-9</b>	: Schéma représentant le chemin emprunté par les différents constituants du plasma dans la torche.....	<b>20</b>
<b>Figure I-10</b>	: Schéma représentant les différentes phases de la formation d'un plasma au sein de la torche.....	<b>20</b>
<b>Figure I-11</b>	: Schéma représentant la visée latérale et la visée axiale en ICP- AES.....	<b>21</b>
<b>Figure I-12</b>	: Schéma de principe du système optique par dispersion croisée .....	<b>22</b>
<b>Figure I-13</b>	: Schéma d'un réseau en deux dimensions.....	<b>22</b>
<b>Figure I-14</b>	: Schéma de principe d'un détecteur à tube Photomultiplicateur.....	<b>23</b>
<b>Figure I-15</b>	: Photographie d'un tube photomultiplicateur.....	<b>23</b>
<b>Figure I-16</b>	: Spectre de raies d'émission d'une solution de plomb à 100 $\text{mg.L}^{-1}$ .....	<b>24</b>
<b>Figure I-17</b>	: Pic de l'arsenic à la longueur d'onde de 188.980 nm .....	<b>24</b>
<b>Figure I-18</b>	: Pic présentant une interférence spectrale.....	<b>25</b>
<b>Figure I-19</b>	: Illustration de Barrage Hammam Boughrara.....	<b>26</b>
<b>Figure II-1</b>	: Image du barrage prise le jour de l'échantillonnage.....	<b>29</b>
<b>Figure II-2</b>	: Les sites de prélèvements.....	<b>30</b>
<b>Figure II-3</b>	: Méthode de prélèvement.....	<b>30</b>
<b>Figure II-4</b>	: Echantillon de micro-algues vertes.....	<b>30</b>
<b>Figure II-5</b>	: Four utilisé.....	<b>34</b>
<b>Figure II-6</b>	: Étuve utilisée.....	<b>34</b>
<b>Figure II-7</b>	: La balance utilisée.....	<b>34</b>

<b>Figure II-8</b>	: Filtration des solutions.....	<b>34</b>
<b>Figure II-9</b>	: L'ICP-OES utilisé.....	<b>36</b>
<b>Figure II-10</b>	: La solution multi-élémentaire utilisée .....	<b>37</b>
<b>Figure II-11</b>	: Ensemble des solutions d'étalons pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs.....	<b>39</b>
<b>Figure III-1</b>	: Variation du potentiel hydrogène (pH) des eaux analysées.....	<b>42</b>
<b>Figure III-2</b>	: Variation de la conductivité électrique (CE) des eaux analysées.....	<b>43</b>
<b>Figure III-3</b>	: Courbe d'étalonnage pour le Co.....	<b>45</b>
<b>Figure III-4</b>	: Courbe d'étalonnage pour le Sr.....	<b>45</b>
<b>Figure III-5</b>	: Courbe d'étalonnage pour l'Al.....	<b>45</b>
<b>Figure III-6</b>	: Courbe d'étalonnage pour le Cr.....	<b>45</b>
<b>Figure III-7</b>	: Teneurs en éléments mineurs dans les eaux des différents sites de prélèvement.....	<b>49</b>
<b>Figure III-8</b>	: Teneurs en éléments majeurs dans les eaux des différents sites de prélèvement.....	<b>50</b>
<b>Figure III-9</b>	: Teneurs métalliques dans les micro-algues vertes.....	<b>52</b>
<b>Figure III-10</b>	: Comparaison des teneurs métalliques dans les différents échantillons..	<b>54</b>
<b>Figure III-11</b>	: Variations de la teneur moyenne en chaque élément en fonction des deux voies de minéralisation.....	<b>55</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau II-1</b>	: Volumes prélevés de la solution mère pour la préparation des étalons pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs.....	<b>38</b>
<b>Tableau II-2</b>	Volumes prélevés de la solution mère pour la préparation des étalons pour l'analyse des éléments mineurs uniquement.....	<b>38</b>
<b>Tableau II-3</b>	Longueur d'onde des éléments chimiques servant du dosage par Spectrophotométrie d'émission optique par plasma d'argon.....	<b>40</b>
<b>Tableau III-1</b>	: Valeurs du potentiel hydrogène (pH) des eaux analysées.....	<b>42</b>
<b>Tableau III-2</b>	: Résultats de la conductivité électrique (CE) des eaux analysées.....	<b>43</b>
<b>Tableau III-3</b>	: Teneurs métalliques dans les eaux du barrage.....	<b>47</b>
<b>Tableau III-4</b>	: Teneurs métalliques chez les micro-algues minéralisées par deux voies.....	<b>51</b>
<b>Tableau III-5</b>	: Estimation de l'écart entre les valeurs des deux dilutions.....	<b>53</b>
<b>Tableau III-6</b>	: Teneurs métalliques dans l'échantillon E3 de micro-algues vertes.....	<b>53</b>
<b>Tableau III-7</b>	: Estimation de l'écart entre les valeurs des deux méthodes de minéralisation.....	<b>56</b>
<b>Tableau III-8</b>	Teneurs métalliques dans l'échantillon "source" de micro-algues.....	<b>57</b>

*Liste des abréviations/  
Nomenclature et Définition*

**ABRÉVIATIONS ET NOMENCLATURE**

<b>Al</b>	: Aluminium
<b>Ar<sup>+</sup></b>	: Ion argon
<b>ANRH</b>	: Agence nationale des ressources hydriques
<b>B</b>	: Bore
<b>Ca</b>	: Calcium
<b>°C</b>	: Degré Celsius
<b>Cd</b>	: Cadmium
<b>C.E</b>	: Conductivité électrique
<b>CERTAF</b>	: Complexe de la vaisselle et céramique
<b>Co</b>	: Cobalt
<b>Cr</b>	: Chrome
<b>Cu</b>	: Cuivre
<b>E.N.C.G</b>	: Entreprise des corps gras
<b>E.N.O.F</b>	: Entreprise de bentonite et de la terre décolorante
<b>E.R.I.A.D</b>	: Entreprise des aliments et dérivés
<b>ETM</b>	: Eléments traces métalliques
<b>Fe</b>	: Fer
<b>HF</b>	: Energie Haute Fréquence
<b>Hm<sup>3</sup></b>	: Hectomètre au cube
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Acide nitrique
<b>IAEA</b>	: International Atomic Energy Agency
<b>ICP-AES</b>	: Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
<b>K</b>	: Potassium
<b>Mg</b>	: Magnésium
<b>Mn</b>	: Manganèse
<b>Na</b>	: Sodium
<b>Ni</b>	: Nickel
<b>O.M.S</b>	: Organisation des Nations Unies de la Santé
<b>Pb</b>	: Plomb
<b>pH</b>	: Potentiel Hydrogène

## **DÉFINITIONS**

- Aérosol** : Aérosol : Mélange de gaz, gouttelettes et de particules.
- Bioaccumulateurs** : Sont des organismes ayant la capacité d'accumuler certains contaminants présents dans l'environnement dans des proportions nettement supérieures à celles du milieu naturel.
- Bioindicateur** : Un organisme ou un ensemble d'organismes dont les réponses biologiques aux différents facteurs du milieu permettent de caractériser l'état et/ou l'évolution d'un écosystème.
- Biomasse** : La biomasse se définit comme « la fraction biodégradable » des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers. Toutes ces matières organiques peuvent devenir source d'énergie par combustion (ex: bois énergie), après méthanisation (biogaz) ou après de nouvelles transformations chimiques (biocarburant).
- Blanc d'analyse** : (ou blanc d'étalonnage) : Echantillon ne comportant que la solution d'acide utilisée lors de l'acidification de l'échantillon.
- Cyanobactéries** : sont des algues bleues procaryotes- Organismes unicellulaires dépourvus de noyaux différenciés (procaryotes)- dont la principale espèce cultivée est la spiruline. Apparues il y a environ 3,8 milliards d'années elles auraient permis la production d'oxygène dans l'atmosphère en réalisant la photosynthèse.
- Métalloïde** : est un élément qui combine certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées, l'absence de conductivité électrique par exemple. L'arsenic est un métalloïde.
- Plasma** : Le plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. C'est un gaz neutre, ici de l'argon, composé d'atomes de ce gaz et d'autant de cations de ce gaz que d'électrons. Il possède une température très élevée (entre 8000 et 10 000 K).

***TABLE DES  
MATIERES***



# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I</b>	<b>Caractéristiques générales des algues</b>	
I-1	Définition des algues.....	3
I-2	Les grandes catégories d'algues.....	3
I-2-1	Les micro-algues.....	4
I-2-2	Les macro-algues.....	4
I-3	Ecologie des algues .....	5
I-4	Composition des algues .....	5
I-4-1	L'eau.....	5
I-4-2	Les protéines .....	5
I-4-3	Les sucres : Les phycocollides .....	6
I-4-4	Les lipides .....	6
I-4-5	Les minéraux .....	6
I-4-6	Les vitamines .....	6
I-4-7	Les pigments : capteurs de l'énergie électromagnétique.....	6
I-5	L'utilisation des algues .....	7
<b>II</b>	<b>Les métaux lourds dans le milieu aquatique</b>	
II-1	Les métaux lourds .....	8
II-1-1	Définition.....	8
II-1-2	Les différentes sources des métaux lourds .....	9
II-1-2-1	Source naturelle.....	9
II-1-2-2	Source anthropique.....	10
II-1-3	Utilisation.....	10
II-1-4	Toxicité.....	10
II-1-5	Impact des métaux lourds sur les écosystèmes.....	11
II-2	Les contaminants métalliques dans les organismes aquatiques .....	11

II-2-1	La bioaccumulation et la bioconcentration.....	12
II-3	Caractéristiques de quelques métaux étudiés.....	12
<b>III</b>	<b>Analyse élémentaire par ICP-AES</b>	
III-1	Principe de l'émission atomique.....	14
III-2	Principe de l'ICP-AES .....	15
III-2-1	La source .....	15
III-2-2	Composition d'un spectromètre ICP-AES .....	16
III-2-2-1	Le système d'introduction de l'échantillon.....	17
III-2-2-2	Le générateur .....	19
III-2-2-3	Le système d'atomisation et d'excitation.....	19
III-2-2-3	Le système optique.....	22
III-2-2-4	Le système de détection .....	22
III-2-3	Spectre d'émission atomique .....	23
III-2-4	Mesure des séries analytiques .....	24
III-2-5	Mesure du signal en ICP-AES .....	24
III-2-5-1	Le problème des interférences .....	24
III-2-5-2	Mesure de la concentration .....	25
<b>IV</b>	<b>PRESENTATION DE LA REGION D'ETUDE</b>	
IV-1	Données générales.....	26
IV-2	Situation du bassin versant de l'oued Mouillah.....	27
IV-3	Sources de pollution situées dans le bassin versant du barrage .....	27
IV-3-1	Pollution domestique .....	27
IV-3-2	Pollution industrielle.....	28
IV-3-3	Pollution agricole .....	28
IV-3-4	Pollution provenant du côté Marocain .....	28

## CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

<b>I</b>	<b>Choix et prélèvement des échantillons .....</b>	<b>29</b>
I-1	Micro-algues vertes .....	30
I-2	Eaux de barrage .....	31
<b>II</b>	<b>Analyse des échantillons .....</b>	<b>31</b>
II-1	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau.....	31

II-1-1	Détermination de la température .....	31
II-1-2	Détermination du pH .....	32
II-1-3	Mesure de la conductivité .....	32
II-2	Minéralisation des échantillons .....	32
II-2-1	Principe .....	32
II-2-2	Mode opératoire.....	33
II-2-2-1	Minéralisation des micro-algues .....	33
II-2-2-2	Minéralisation des eaux de barrage .....	35
II-3	Dosage des métaux .....	35
II-3-1	Principe de l'ICP-OES.....	35
II-3-2	Appareillage.....	35
II-3-3	Analyse par ICP-OES .....	37
II-3-3-1	Etalonnage.....	37
II-3-3-1-1	Préparation d'une série d'étalons pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs .....	37
II-3-3-1-2	Préparation d'une série d'étalons pour l'analyse des éléments mineurs uniquement .....	38
II-3-3-1-3	Préparation de la solution HNO <sub>3</sub> -1% .....	39
II-3-3-2	Dilutions choisies.....	39
II-3-3-3	Éléments à analyser.....	40
II-3-4	L'ensemble des échantillons à analyser.....	40
II-3-5	Mise en marche de l'ICP.....	41
II-3-6	Mesure de la concentration .....	41

### **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

<b>I</b>	<b>Variation du taux de quelques paramètres physico-chimiques dans les eaux analysées .....</b>	<b>42</b>
I-1	Variation du potentiel hydrogène (pH) des eaux analysées .....	42
I-2	Variation de la conductivité électrique (CE) des eaux analysées .....	43
<b>II</b>	<b>Résultats de l'analyse ICP-OES .....</b>	<b>44</b>
II-1	Courbes d'étalonnage .....	44

II-1-1	Courbe d'étalonnage pour deux éléments pour la gamme d'étalonnage de 0 à 1 mg/l.....	45
II-1-2	Courbe d'étalonnage pour deux éléments pour la gamme d'étalonnage de 0 à 0.1 mg/l.....	45
II-1-3	Discussion sur la linéarité des courbes d'étalonnage .....	46
II-2	Analyse des éléments traces métalliques.....	46
II-2-1	Concentration des éléments traces métalliques dans les eaux.....	47
II-2-2	Teneurs en métaux dans les algues vertes .....	51
II-2-2-1	Effet de la dilution .....	51
II-2-2-2	Effet du changement de la masse de la prise d'essai .....	53
II-2-2-3	Comparaison des résultats des deux méthodes de minéralisation .....	55
II-2-3	Teneurs moyennes en métaux dans l'échantillon "source" de micro-algues.....	56
II-2-3-1	Discussion des résultats .....	57
II-2-3-2	Comparaison de nos données avec celles fournies par la littérature	59
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>60</b>

## Références bibliographiques

## Annexes

***INTRODUCTION***

***GENERALE***

# INTRODUCTION GENERALE

L'eau joue un rôle primordial dans les activités socio-économiques d'une société. Cependant le développement industriel de ces dernières décennies a engendré des problèmes assez complexes ayant des répercussions sur la qualité de cette ressource. Le phénomène de la pollution qui devient de plus en plus préoccupant a entraîné la rareté d'une eau de bonne qualité.

La pollution est généralement due à l'introduction de substances chimiques dans l'environnement, résultant de l'activité humaine. Les composés les plus souvent rencontrés dans le milieu aquatique sont les métaux lourds.

Les métaux lourds sont des polluants dont la nocivité est liée à leur rémanence et à leur spéciation. Les métaux lourds sont peu métabolisés (à l'inverse des polluants organiques), ils peuvent donc être transférés dans le réseau trophique et s'accumuler dans la matière vivante.

Les métaux, qui sont des constituants normaux de l'environnement à l'état de traces, sont tous toxiques au dessus d'un certain seuil. Les éléments traces métalliques dits essentiels (rôle important dans les processus biologiques ex : Cuivre, Fer et Zinc) peuvent produire des effets toxiques comme ceux dits non essentiels (aucun rôle dans les processus biologiques ex : plomb et mercure) lorsque leur concentration dépasse un certain seuil d'acceptabilité.

Les concentrations de la plupart des métaux dans l'environnement sont de l'ordre de quelques nano grammes par litre d'eau, ce qui rend les techniques de prélèvement et de mesure complexes. Les risques de contamination au moment de l'échantillonnage et de l'analyse sont nombreux, rendant les mesures délicates. Goldberg(1975) a proposé de suivre à l'échelle internationale, les concentrations des contaminants dans les organismes vivants pour surveiller le milieu. Les organismes aquatiques concentrent les contaminants, en relation avec les concentrations présentes dans l'écosystème. C'est le principe des « bio indicateurs quantitatifs » [1].

Notre étude s'intéresse essentiellement à l'accumulation métallique chez des espèces bio-indicatrices ; les micro-algues vertes.

Notre objectif est d'évaluer l'accumulation des métaux dans des échantillons d'eau et des micro-algues vertes, prélevés du barrage de Hammam Boughrara, coté Oued Mouillah. Ces derniers ont subi une minéralisation puis une analyse par ICP-AES (Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif).

Ce barrage a été choisi, d'une part, du fait qu'il représente le plus important barrage de la wilaya de Tlemcen. Il est destiné à satisfaire les besoins en eau, essentiellement, des villes d'Oran (33 Hm<sup>3</sup>) et de Maghnia (17Hm<sup>3</sup>) et en eau d'irrigation de la moyenne Tafna (9 Hm<sup>3</sup>) [2].

D'autre part, le barrage reçoit des apports anthropiques et naturels transportés par Oued Mouillah très contaminés. Ce dernier draine de divers types de pollution ; en provenance des villes de Maghnia et d'Oujda; ils trouvent refuge dans la cuvette du barrage de Hammam Boughrara, qui engendre par conséquent de graves problèmes de pollution causant des impacts environnementaux considérables; ayant de fortes incidences économiques et stratégiques.

Ce mémoire s'articule principalement sur trois chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique regroupant des généralités sur les espèces étudiées; les algues, les métaux lourds et la bioaccumulation métallique. Ce chapitre contient aussi une description de la technique utilisée pour le dosage et une présentation de la zone d'étude et de ses caractéristiques.
- Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales de prélèvement, de conservation, de traitement des échantillons et de la mise en œuvre du dosage.
- Le dernier chapitre contient l'essentiel des résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin ce travail est achevé par une conclusion générale et des perspectives.

**C**

**H**

**A**

**P**

**I**

**T**

**R**

**E**

***I***

***SYNTHESE  
BIBLIOGRAPHIQUE***



## I. Caractéristiques générales des algues

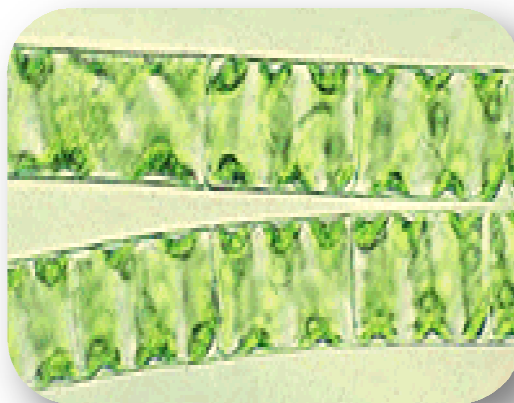
### I.1. Définition des algues

Les algues, organismes photosynthétiques, sont conventionnellement définies comme des végétaux simples peuplant le milieu aquatique, les lieux humides et de nombreux milieux terrestres. On les rencontre aussi bien en eau de mer qu'en eau douce, sur les sols mouillés, sur diverses végétations, au sein de communautés symbiotiques. Elles constituent une part non négligeable de la biodiversité. Elles sont dépourvues de tige, de racines, de feuilles ou de fleurs [3].

Les algues regroupent un ensemble de végétaux photosynthétiques très divers et dont l'appareil végétatif relativement simple est appelé « thalle », elles ont des formes et des dimensions très variables. Certaines sont microscopiques (*Spirogyra*) et d'autres mesurent plusieurs mètres de longueur (*Caulerpa*) [4].



**Figure I-1:** *Caulerpa* "10 cm"



**Figure I-2:** *Spirogyra* "10 μm"

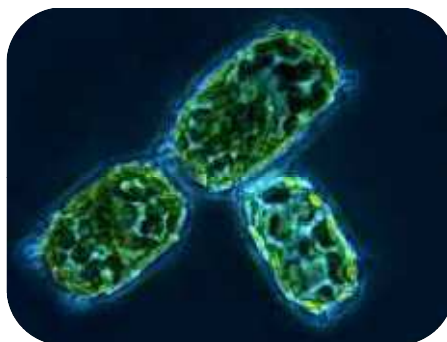
Il est difficile de déterminer le vrai nombre d'espèces (algues) vu leur diversité inconnue et leur recensement et classification. Dernièrement, le nombre d'espèces recensées est de 136207 [5].

### I.2. Les grandes catégories d'algues

On distingue deux grandes catégories d'algues: les micro-algues, organismes unicellulaires et les macro-algues, végétaux macroscopiques généralement fixés sur le fond marin.

### I.2.1. Les micro-algues

Les micro-algues (en incluant les cyanobactéries) sont des êtres photosynthétiques unicellulaires peuplant les océans et les cours d'eau depuis plus de trois milliards et demi d'années.



Les micro-algues présentent une très grande diversité de molécules au sein de leurs cellules. Cette biomasse se différencie principalement des autres végétaux par sa richesse en lipides, en protéines, en vitamines, en pigments et en antioxydants.

Les micro-algues représentent une source importante de quasi toutes les vitamines essentielles : B1, B6, B12, C, E, K1, et possèdent un large panel de pigments, fluorescents ou non, pouvant aussi avoir un rôle d'antioxydants.

### I.2.2. Les macro-algues

Le terme de macro-algues est un terme générique qui englobe tous les organismes aquatiques photosynthétiques pluricellulaires à l'exception des plantes terrestres (plantes vertes). Les macro-algues sont constituées à leur base par des crampons, leurs permettant de se fixer sur un support.



Elles absorbent les nutriments par toute la surface du thalle en contact avec l'eau. Les crampons sont surmontés d'un pédoncule de longueur et de diamètre variable. L'algue se termine par une fronde qui peut être découpée en filaments, cordons ou lanières. La composition biochimique des macro-algues est très variable selon les espèces, la saison, les conditions de croissance... L'intérêt pour les macro-algues peut s'expliquer en grande partie par la présence conjointe de trois grandes catégories de composants (fibres, minéraux et protéines), mais également par les métabolites présentant des propriétés anti-oxydantes et anti-radicalaires tels que les caroténoïdes, poly-phénols, vitamines ou acides gras polyinsaturés [6].

### I.3. Ecologie des algues

Les algues sont des organismes chlorophylliens ayant besoin d'eau ou d'humidité, d'air, de lumière et de sels minéraux. Elles prospéreront partout où se trouvent réunies ces conditions ; c'est-à-dire dans les lacs, les étangs, les mares, les tourbières, les marais, les ruisseaux et eaux vives, les eaux thermales, les rochers mouillés ou simplement suintants, les cascades ; elles flottent quelque fois en masse avec des bulles gazeuses. Certaines espèces se récoltent aussi sur la terre, les troncs humides, la neige colorée.

On distingue deux grands groupes d'algues :

- Les unes se trouvant en surface ou en pleine eau, sont **pélagiques**; elles sont dans ce cas essentiellement unicellulaires.
- Les autres étant sur le fond sont **benthiques**. Certaines d'entre elles sont des algues de grande taille. Elles sont distribuées sur les substrats marins selon un schéma précis.

Les algues sont considérées comme producteur primaire de la chaîne alimentaire. Leur limite inférieure de répartition est marquée par la limite de pénétration de la lumière dans l'eau.

D'autres facteurs jouent un rôle dans la répartition des différentes espèces: nature du fond, agitation de l'eau, température, salinité [7, 8].

### I.4. Composition des algues [9]

#### I.4.1. L'eau

Elles sont constituées à 90% d'eau, contenue essentiellement dans la vacuole de la cellule, ainsi que dans le cytoplasme et la paroi cellulaire.

#### I.4.2. Les protéines

Chez certaines « algues vertes et rouges », les protéines peuvent constituer jusqu'à 35% du poids de la matière sèche.

Chez les algues « brunes », la teneur est moindre (5 à 15% matière sèche). Cette teneur est même supérieure à celle contenue chez certaines fabacées (tel que le soja).

L'algue la plus connue pour sa richesse en protéine est la *spiruline* (micro-algue d'eau douce).

### I.4.3. Les sucres : Les phycocollides

La paroi est constituée de nombreux polysaccharides de haut poids moléculaire (sucres complexes) assurant une barrière très efficace qui empêche l'eau de fuir. Ainsi, les algues peuvent « supporter les allées et venues des marées ».

Selon les catégories d'algues, les sucres sont différents. Les polysaccharides les plus extraits sont les agars, les carraghenanes et les alginates de par leur utilisation croissante dans l'industrie alimentaire et cosmétique.

### I.4.4. Les lipides

La teneur lipidique est très faible seulement 1 à 3% de matière sèche. On trouve une algue *Ascophyllum nodosum* qui peut en contenir jusqu'à 5%.

### I.4.5 Les minéraux

Les minéraux de l'environnement extérieur sont retenus dans la paroi des algues, sans modifier l'équilibre osmotique car ils pénètrent « pas ou peu » dans la cellule. Les minéraux peuvent représenter jusqu'à 40% de la matière sèche.

### I.4.6. Les vitamines

Les algues sont également très riches en vitamines (A, B, B2, B3, B6, B12, C, D, E, K) mais leur teneur est fonction des saisons.

### I.4.7. Les pigments : capteurs de l'énergie électromagnétique

La couleur des algues est due aux pigments qu'elles contiennent ou ne contiennent pas.

Ainsi on peut découvrir des algues vertes, rouges, roses, jaunes, brunes, oranges, noires, des grises voire même des blanches, des violettes et des bleues [9].

La structure chimique des pigments, composée d'électrons  $\pi$  délocalisés, leur permet de récupérer l'énergie électromagnétique véhiculée par les photons. Cette énergie permet aux électrons  $\pi$  de passer à un niveau énergétique supérieur. Leur retour à l'état fondamental de l'électron libère un photon dont la longueur d'onde correspond à la différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental [10].

## I.5. L'utilisation des algues

Les algues ont été utilisées depuis longtemps : au début dans l'alimentation des populations des rivages asiatiques, ou comme engrais en Europe ou encore pour le bétail. A cause des propriétés de plusieurs de leurs éléments, les algues ont été et sont encore utilisées à de nombreuses fins ;

-Agro-alimentaire: Gélose et alginates utilisées comme agents émulsifiants, épaississants, stabilisants, gélifiants (additifs d'E400 à E408), excipients.

-Agriculture: utilisées comme engrais (goémon) ou amendement (maërl).

-Dentisterie: pâtes pour les empreintes dentaires.

-Industries chimiques : les frustules (enveloppes externes des diatomées) siliceux, sont utilisés comme abrasifs, ou isolants phoniques ou thermiques. Les colles, peintures, résines, caoutchoucs, savons utilisent des produits d'algues.

-Médecine : en thalassothérapie on utilise les bains d'algue (algorithérapie) pour traiter les rhumatismes ou certaines affections de l'appareil locomoteur, en chirurgie ou en gynécologie on utilise des stipes de laminaires (pour leurs propriétés à retenir l'eau tout en se dilatant) pour débrider une plaie ou dilater une voie naturelle.

-Pharmacie : on utilise les propriétés laxatives ou vermifuges (Hypnea Carrageen) anticoagulantes (Phyllophora) [11].

-Alimentation humaine : Traditionnellement consommée au Japon sous le nom générique de "Aonori", les entéromorphes ont été autorisées en France à la consommation humaine en décembre 1988 par le Conseil supérieur d'hygiène publique.

-Alimentation animale: Il ne semble pas exister d'industries exploitant les algues méditerranéennes. L'utilisation, beaucoup plus facile, de farines d'algues comme complément alimentaire a montré des gains réels en vitamines et oligoéléments [12].

-Épuration des eaux: Ce domaine est complémentaire et associé au précédent (dans la mesure où les algues épurent les eaux en utilisant les sels nutritifs souvent en excès en raison des pollutions) à condition de les récolter avant leur décomposition par les bactéries, et donc avant l'eutrophisation du milieu [12].

-Autres utilisations possibles: Parmi celles-ci, citons l'extraction et la fabrication de pigments naturels qui peuvent prendre de l'importance dans un proche avenir, par exemple le pigment bleu (phycocyanine) des Spirulines ou le pigment rouge (phycoérythrine) des algues rouges. [7].

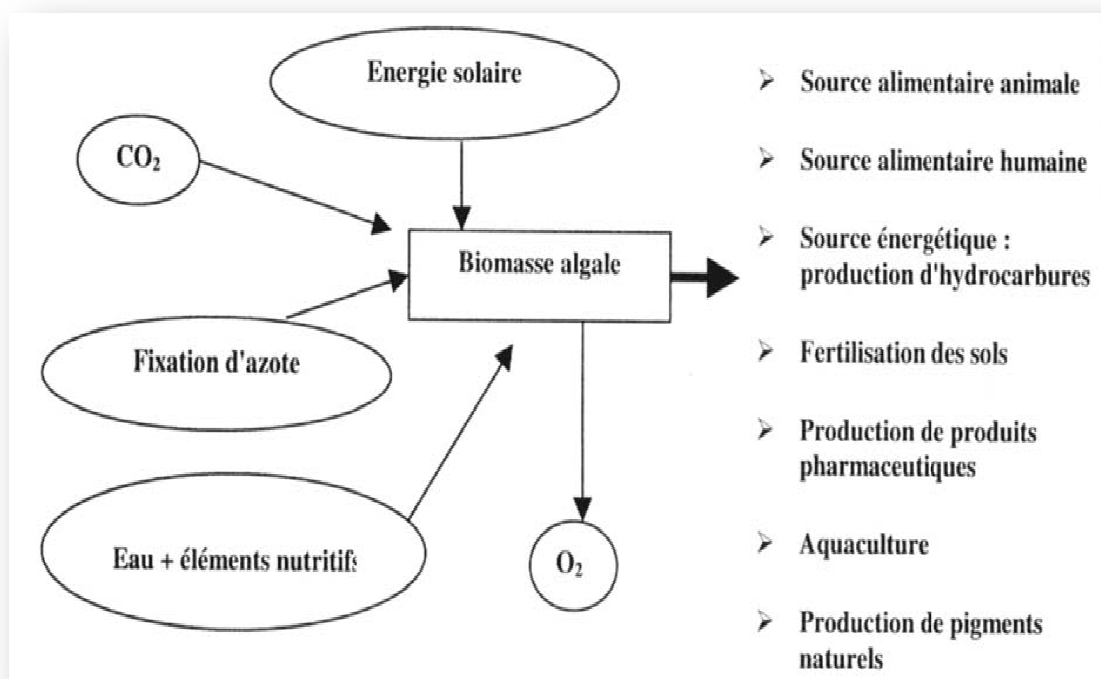


Figure I-3: Domaines d'application des algues microscopiques. [13].

## II. Les métaux lourds dans le milieu aquatique

### II.1. Les métaux lourds

#### II.1.1. Définition

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>. On retrouve dans certaines publications anciennes l'appellation de « métal pesant » [14].

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. Cependant, la classification en métaux lourds est souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement «lourds» (par exemple le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas des métaux (c'est le cas de l'arsenic qui est un métalloïde). Ce terme générique désigne donc indistinctement des métaux et métalloïdes réputés toxiques. Pour ces différentes raisons, l'appellation «éléments traces métalliques» -**ETM**- ou par extension «éléments traces» est préférable pour certains à celle de métaux lourds.

Selon **MIQUEL [14]** parmi les métaux lourds, trois d'entre eux sont principalement distingués : le mercure, le plomb et le cadmium, d'une part en raison de leur affinité avec le soufre qui permettait d'identifier les protéines « qui précipitent lourdement » ou donnent facilement des sels (sels de mercure, sels de plomb...). D'autre part, les trois métaux ont aussi quelques caractéristiques physicochimiques communes:

- Ils se transportent, changent de forme chimique, mais ne se détruisent pas.
- Ils ont une conductivité électrique élevée, qui explique leur utilisation dans de nombreuses industries.
- Mais surtout, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. Tandis que tous les autres ont une utilité dans le processus biologique.

## **II.1.2. Les différentes sources des métaux lourds**

### **II.1.2.1. Source naturelle**

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents «en traces». Ils sont aussi «la trace» du passé géologique et de l'activité de l'homme.

Les métaux sont des composants naturels de l'écorce terrestre dans laquelle on les rencontre généralement sous forme de minerais, associés entre eux et à de nombreux éléments (oxygène et soufre en particulier).

Ils sont donc aussi naturellement présents dans les roches drainées par les eaux de surface et les nappes souterraines, de même que dans les poussières atmosphériques.

Par ailleurs, les volcans et les incendies des forêts, constituent aussi des sources naturelles importantes de métaux [15].

### II.1.2.2. Source anthropique

L'exploitation et l'utilisation des métaux par l'homme peuvent exagérément augmenter leur dissémination dans des écosystèmes qui n'y sont pas exposés naturellement.

En dehors de concentration de fond (ou concentration naturelle), il existe trois sources principales de métaux lourds:

- Apports d'origine agricole (amendements organiques, engrais minéraux, pesticides).
- Résidus industriels et urbains.
- Retombées atmosphériques [16].

### II.1.3. Utilisation

Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au zinc des gouttières ou au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique ou à l'arsenic des produits phytosanitaires.

### II.1.4. Toxicité

Une des principales conséquences de la présence des métaux dans l'eau de mer est leur passage dans la biomasse. Ce transfert peut enchaîner des toxicités directes qui se manifestent rapidement par une atteinte de la biomasse, ou indirectes qui sont liées à l'accumulation progressive de ces métaux par les organismes [17].

Les composés métalliques ont une toxicité variable selon leur nature et leur voie de pénétration (ingestion, respiration, contact avec la peau).

Par ailleurs, si les métaux sont souvent indispensables au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments), nombreux d'entre eux sont cependant toxiques lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physicochimique de l'élément considéré. C'est le cas du fer (**Fe**), du cuivre (**Cu**), du zinc (**Zn**), du nickel (**Ni**), du cobalt (**Co**), du molybdène (**Mo**), du manganèse (**Mn**), du chrome (**Cr**), du titane (**Ti**)...etc.



D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables dans tous les cas comme le plomb (**Pb**), le cadmium (**Cd**) et l'antimoine (**Sb**).

### **II.1.5. Impact des métaux lourds sur les écosystèmes**

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination à plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme. Il est assez difficile de prévoir l'évolution de ces métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, ...), qui dépendent fortement du milieu [14].

## **II.2. Les contaminants métalliques dans les organismes aquatiques**

Jusqu'au début des années 1970, la surveillance de la contamination métallique reposait uniquement sur l'analyse chimique de l'eau.

Cette technique analytique, ne fournit pas d'informations sur la biodisponibilité des éléments en traces métalliques, et ne permet pas de prévoir l'impact de ces substances sur les organismes. C'est dans ce contexte que Goldberg (1975) [18], propose l'utilisation d'organismes pour évaluer la qualité du milieu et que naît le concept d'indicateur biologique ou bio-indicateur.

L'intérêt des bioindicateurs réside dans le fait qu'ils permettent de révéler la présence d'un déséquilibre au sein de l'écosystème et de mettre en évidence que possible ses modifications naturelles, ou provoquées. Une bonne connaissance de la biologie des espèces (mode de vie, stratégie de nutrition, reproduction, croissance...) est une condition essentielle à leur sélection comme bioaccumulateurs.

Beaucoup d'organismes aquatiques accumulent des contaminants à de très fortes concentrations dans leurs tissus. Ces processus d'accumulation dépendent des taux d'assimilation, d'excrétion et de stockage de chaque élément.

### II.2.1. La bioaccumulation et la bioconcentration

Phénomène par lequel une substance, présente dans un biotope, pénètre dans un organisme, même si elle n'a aucun rôle métabolique. Certains organismes peuvent, en effet, absorber des polluants présents dans le milieu, comme les métaux lourds, et les accumuler dans certains tissus ou certains organes, à des concentrations parfois bien supérieures à celles observées dans le milieu extérieur.

Les organismes ayant concentré des polluants entrent ensuite dans la chaîne trophique. Si le produit n'est pas dégradé ou éliminé, il va se concentrer de plus en plus à chaque niveau de la chaîne trophique.

La bioamplification est le phénomène par lequel une substance naturelle ou un contaminant présent dans le biotope connaît un accroissement de sa concentration au fur et à mesure qu'il circule dans les êtres vivants d'une même chaîne alimentaire.

En effet, à l'inverse des polluants organiques, les métaux lourds sont peu métabolisés. Ils peuvent donc être transférés dans le réseau trophique et accumulés dans la matière vivante [19].

### II.3. Caractéristiques de quelques métaux étudiés

#### Le cadmium

Il fait partie des éléments en traces métalliques dits non essentiels. Il provoque des dysfonctionnements du système rénal, hépatique, gastro-intestinal et reproductif des êtres vivants. L'apport de cadmium aux milieux côtiers provient en partie du compartiment atmosphérique (fumées et poussières des fonderies, des produits de l'incinération des matériaux recouverts de cadmium) et provient d'autre part des lessivages des terrains agricoles renfermant des engrais). Sa demi-vie biologique peut aller de 10 à 30ans [1].

#### Le cuivre

Le cuivre est l'un des métaux les plus anciennement connus car il existe à l'état natif (comme Ag, As, Au, Sb, Pb) [20]. Le cuivre est indispensable au métabolisme des êtres vivants. La toxicité vis-à-vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. Cet élément trace entre dans la composition de nombreux produits phytosanitaires, il se retrouve par conséquent dans le milieu marin et est à l'origine de perturbations au niveau des espèces.

Le cuivre dans les écosystèmes côtiers provient essentiellement du rejet des eaux usées urbaines et industrielles (métallurgie, chimie) et du lessivage des sols agricoles.

Le cuivre est bio disponible pour les organismes sous le degré d'oxydation (I) ou (II), à partir de sels inorganiques ou de complexes organiques [1].

### **Le plomb**

Le plomb est, dans son état naturel, un métal gris bleuâtre, dense et malléable. Pb possède 4 isotopes ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ ) [20].

Le plomb fait partie des ETM (Eléments en Traces Métalliques) non essentiels. Il peut être bio-amplifié dans les systèmes biologiques devenant un potentiel contaminant pour les différents maillons trophiques. Dans l'environnement, le plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules. Le flux le plus important de plomb à l'océan provient de l'atmosphère.

Le plomb apparaît être moins toxique à concentration molaire égale que le cuivre, par la formation de complexes avec les hydroxydes ou les silicates dans le milieu [1].

### **Le zinc**

Est un métal dit essentiel. Il est impliqué dans de nombreux processus physiologiques et est donc indispensable à la vie d'un grand nombre d'organismes. A de fortes concentrations, il devient toxique pour les végétaux et les animaux et constitue un contaminant majeur pour le milieu terrestre et aquatique [1].

Les principales utilisations du zinc étant la couverture de bâtiments (40%), les barres et profilés (20%), la chimie, notamment du caoutchouc (12%). De plus, le zinc est contenu dans certaines peintures anti-salissures [7].

### **Le fer**

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène de l'air pour former une couche d'oxyde blanc imperméable. On le trouve généralement à l'état d'oxydation II [20].

Il ne présente pas de toxicité directe pour les êtres vivants. C'est un oligo-élément indispensable à tous les êtres vivants, intervient dans les constitutions des molécules d'hémoglobine, des hématies et des myoglobines des muscles.

Il joue un rôle important dans les processus d'oxydoréduction cellulaire, comme constituant de systèmes électro actifs dans les pigments respiratoires des vertébrés [1].

### Le nickel

Métal de couleur généralement grise, Ni est ferromagnétique et présente plusieurs propriétés communes avec Fe. Il est ordinairement présent dans l'environnement à un état d'oxydation II. Ni est largement utilisé dans l'industrie car il apporte aux alliages (acier inoxydable par exemple) solidité, résistance à la corrosion, et autres propriétés relatives au comportement électrique, magnétique et thermique.

Ni est un oligo-élément essentiel, mais à de très faibles teneurs. Chez les végétaux, des concentrations en Ni trop élevées entraînent des chloroses ferriques. Il est présent principalement dans les roches ferromagnésiennes où il se substitue à Fe et Mg [20].

## III. Analyse élémentaire par ICP-AES

### ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

#### (Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif)

La technique d'analyse par ICP-AES permet de déterminer la concentration des éléments présente dans une solution. Cette technique d'analyse possède plusieurs avantages:

- Analyse multiélémentaire.
- Grande plage de linéarité (du mg au g).
- Minimisation des effets de matrice.
- Meilleure sensibilité pour les éléments réfractaires que pour l'émission atomique de flamme.

#### III.1. Principe de l'émission atomique

Un atome possède de très nombreux niveaux d'énergie possibles. Pour qu'il y ait émission, l'atome doit avant tout être excité. L'excitation correspond à l'absorption d'une quantité d'énergie par l'atome suite à la collision de cet atome avec une autre particule. Cette quantité d'énergie absorbée entraîne le déplacement d'un électron de l'atome vers un niveau d'énergie

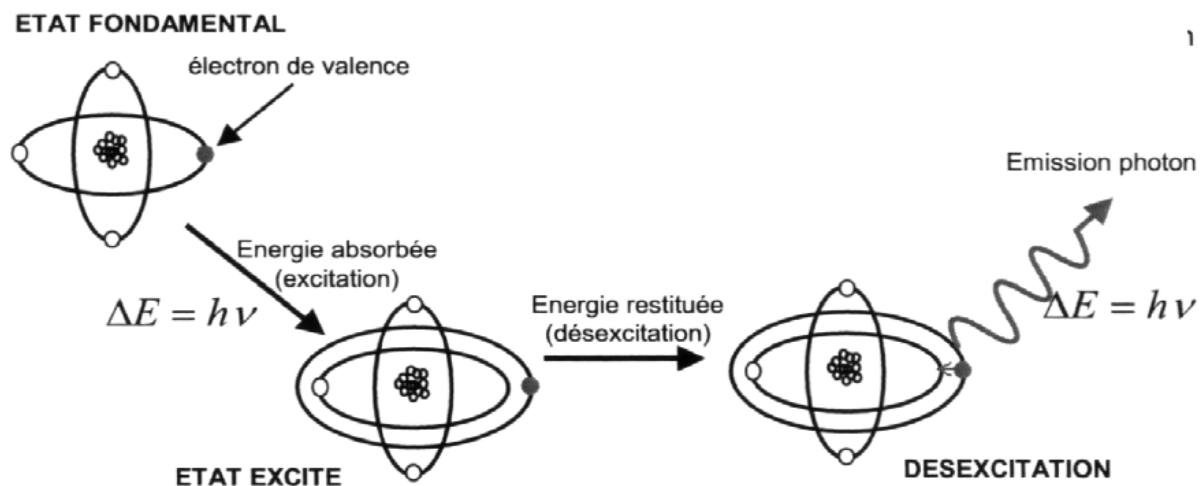
supérieure. L'atome est alors dit « excité ». Par contre, un atome excité est instable. Il va donc chercher à retrouver son état fondamental par une ou plusieurs transition(s) électronique(s) d'un état d'un niveau énergétique supérieur à un état énergétique inférieur. La transition électronique d'un état d'un niveau énergétique supérieur à un état énergétique inférieur conduit à l'émission d'un photon ayant une énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques. Il s'agit de l'émission [21].

L'énergie des photons est spécifique de l'élément et de la transition concernée. A une transition d'un niveau d'énergie  $E$  à un niveau  $E_0$  correspond l'émission d'un photon de fréquence  $\nu$  transportant l'énergie  $h.\nu$  :

$$\Delta E = E - E_0 = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

Avec  $\nu$  la fréquence du rayonnement lumineux,  $h$  la constante de Planck ( $h \approx 6,626.10^{-34}$ Js).  
 $C$  : la vitesse de la lumière ( $c \approx 2,998.10^8$  ms<sup>-1</sup>) et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement lumineux.

Le phénomène d'excitation et d'émission est résumé dans la figure I-4 :



**Figure I-4:** Schéma de Principe de l'excitation et de l'émission.

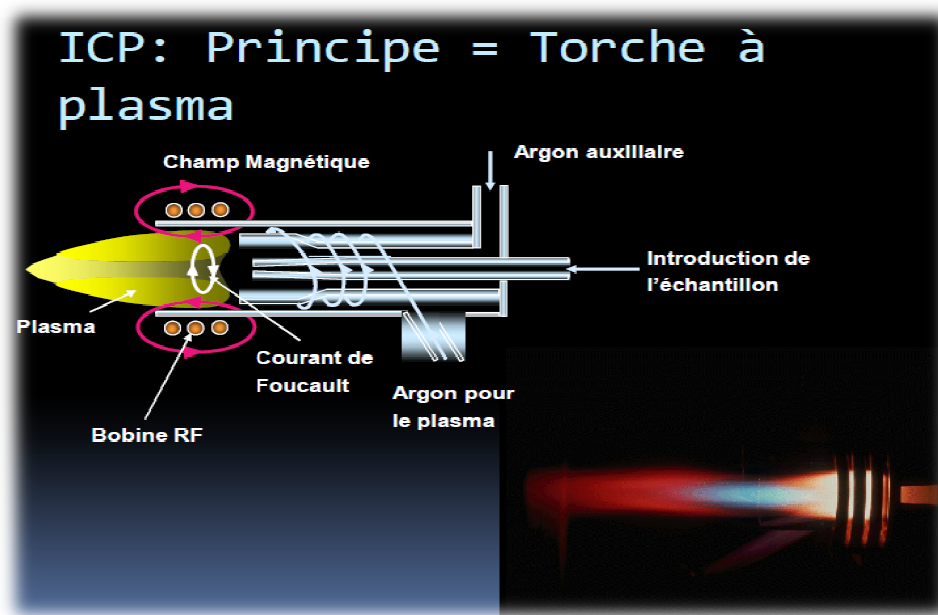
## III.2. Principe de l'ICP-AES

### III.2.1. La source

La source utilisée en ICP-AES est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé.

Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Le plasma le plus utilisé est le plasma d'argon (**Figure I-5**) car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions. De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une température de plasma très élevée (de l'ordre de 10 000 K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur Terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher.

Un plasma d'argon est ainsi constitué d'atomes d'argon, d'ions argon  $\text{Ar}^+$  et d'électrons. L'inconvénient de l'argon est que celui-ci a une mauvaise conductibilité thermique, il est donc nécessaire d'avoir une bonne optimisation des paramètres pour permettre d'avoir des conditions très proches entre les mesures des différents échantillons, en particulier au niveau de la température [21].



**Figure I-5** : Photographie d'un plasma d'argon.

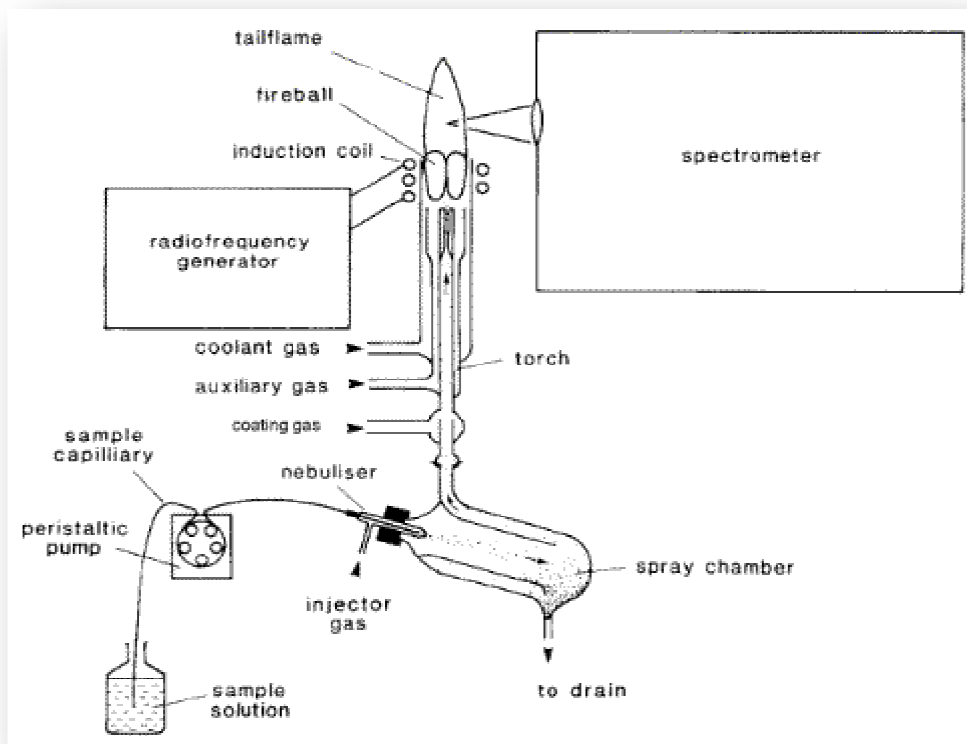
### III.2.2. Composition d'un spectromètre ICP-AES

Un spectromètre ICP peut être divisé en cinq parties :

- Le système d'introduction de l'échantillon ;
- Le générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma;

- Le système d'atomisation et d'excitation ;
- Un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma;
- Le système de détection [21, 22].

L'ensemble de la composition d'un spectromètre ICP-AES est visible sur la **figure I-6**.



**Figure I-6:** Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES.

### III.2.2.1. Le système d'introduction de l'échantillon

L'échantillon est amené vers le spectromètre par des tuyaux, grâce à une pompe péristaltique (le bon état des tuyaux permet d'obtenir une bonne reproductibilité pendant l'analyse). Il arrive jusqu'à un nébuliseur qui fait passer l'échantillon liquide sous la forme d'un aérosol de taille inférieure à dix micromètres. Ensuite, la chambre de nébulisation trie les gouttes d'eau selon leur taille : les grosses gouttes sont éliminées à travers un drain. Un graineur permet de grainer l'aérosol en l'enveloppant d'argon. Enfin, un brûleur amène l'aérosol dans le plasma [22].

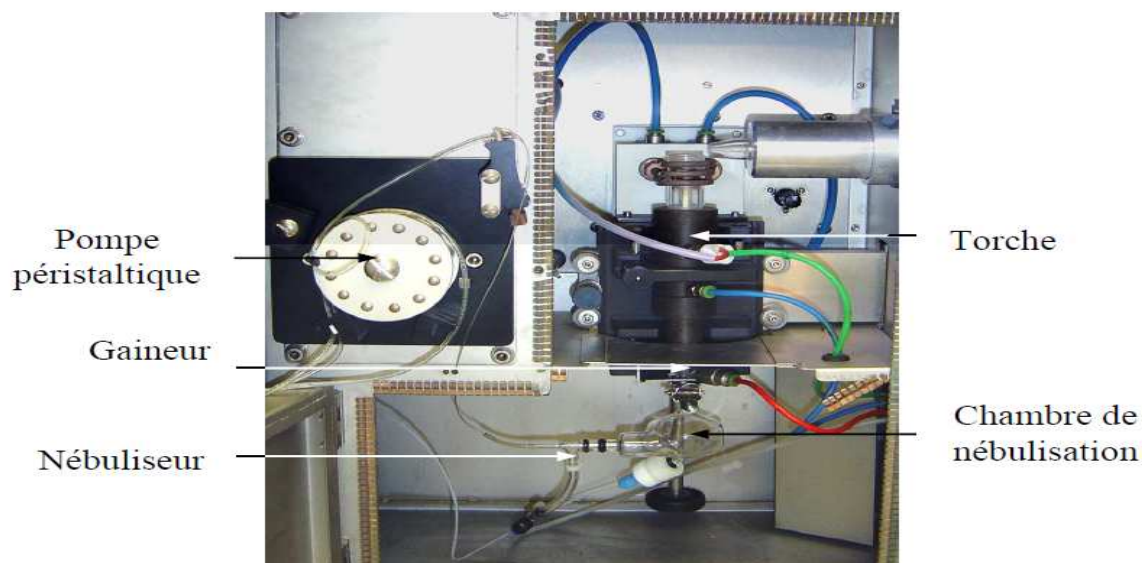


Figure I-7: Photographie du système d'introduction d'échantillon.

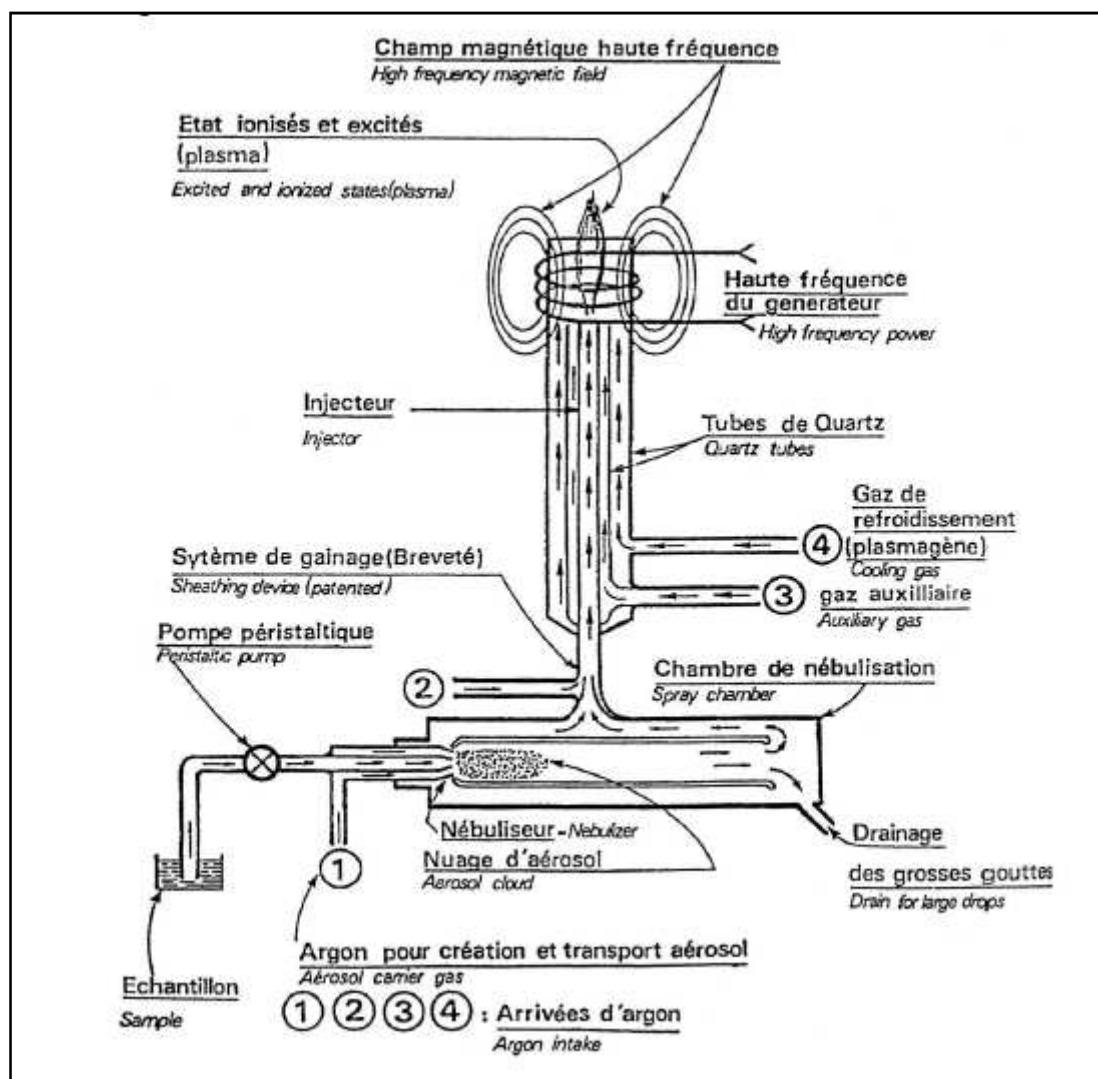


Figure I-8 : Schéma du système d'introduction d'échantillon.



### III.2.2.2. Le générateur

Il a pour fonction de fournir l'énergie nécessaire à l'obtention et au maintien du plasma.

Il est constitué de trois parties :

- L'alimentation, qui fournit la puissance ;
- L'oscillateur, qui transforme cette puissance en énergie Haute Fréquence (HF) de fréquence 40.68 MHz.
- Le boîtier d'adaptation, qui transfère l'énergie au plasma [22].

### III.2.2.3. Le système d'atomisation et d'excitation

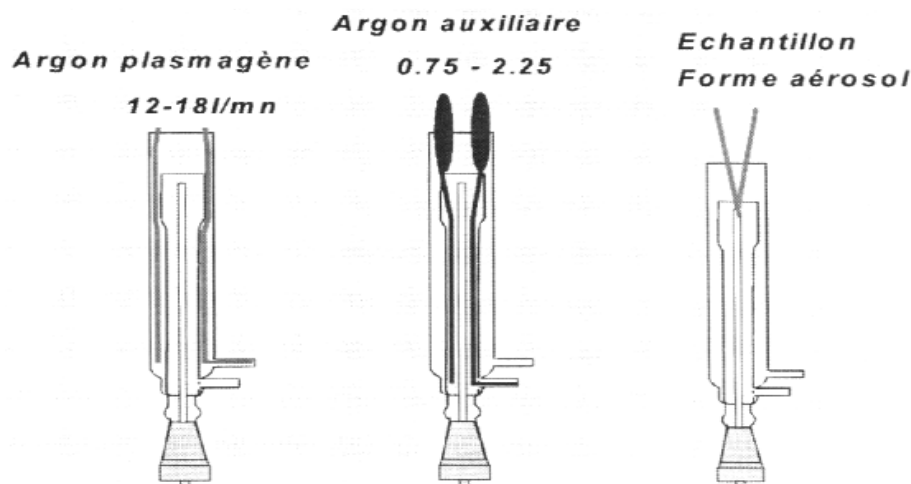
Le système d'excitation représente tous les phénomènes se produisant dans le plasma. Le nébulisat, obtenu après nébulisation de l'échantillon, subit différents processus (désolvation, Vaporisation, atomisation et éventuellement ionisation) avant l'excitation des atomes ou des ions de l'échantillon.

Lors de la collision d'une particule et d'un atome pendant l'atomisation et l'ionisation, trois processus peuvent se produire :

- Excitation :  $Ar + M \rightarrow Ar + M^*$  ou  $Ar^+ + M \rightarrow Ar^+ + M^*$  ;
- Ionisation :  $Ar + M \rightarrow Ar + M^{+*} + e^-$  ou  $Ar^+ + M \rightarrow Ar^+ + M^{+*} + e^-$  ;
- Transfert de charge :  $Ar^+ + M \rightarrow Ar + M^+$ .

L'excitation et l'ionisation se produit à haute vitesse de collision, de ce fait dans la partie la plus chaude du plasma, tandis que le transfert de charge a lieu à faible vitesse, de ce fait dans la partie la moins chaude du plasma. Le système d'excitation est composé de trois tubes concentriques souvent appelé torche et d'une bobine d'induction (Voir **figures I-5 et I-9**).

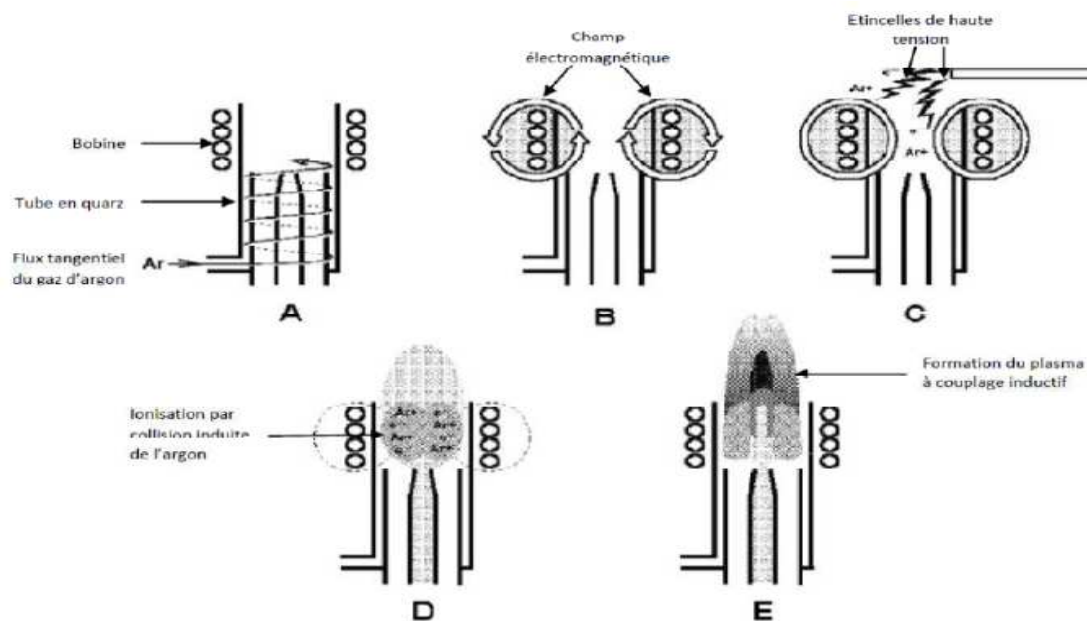
Le tube central, appelé aussi tube de nébulisation et correspondant à l'injecteur, permet l'introduction de l'échantillon transporté par le flux de gaz avec un débit d'environ 0,5 L.mn<sup>-1</sup>. Le tube auxiliaire quant à lui permet d'accélérer le gaz servant à créer le plasma et à le renouveler, qui a pour conséquence d'éviter les dépôts de sels dissous et d'augmenter la séparation entre le plasma, la torche afin d'éviter que cette dernière ne fonde sous l'effet de la température du plasma ainsi que d'abaisser la température à l'extrémité du tube injecteur. Le débit peut aller de 0,75 à 2,25 L.mn<sup>-1</sup>, il dépend du solvant utilisé et de la concentration en sels dissous. Entre le tube extérieur et le tube intermédiaire est introduit le gaz plasmagène qui crée le plasma qui circule avec un débit allant de 12 à 25 L.mn<sup>-1</sup>. Le tube plasma a pour rôle de confiner et isoler électriquement le plasma. Ce tube permet d'entretenir le plasma tout en refroidissant le tube extérieur.



**Figure I-9:** Schéma représentant le chemin emprunté par les différents constituants du plasma dans la torche.

L'ionisation du gaz est réalisée à partir d'une énergie sous forme d'un champ magnétique. Ce champ hautes fréquences, d'une puissance comprise entre 0,8 et 1,5 kW, est produit à partir d'un inducteur (bobine). La puissance doit être parfaitement stable afin d'éviter toute dérive et le générateur doit être suffisamment souple pour s'accommoder aux différentes charges liées à la matrice. Ce champ magnétique permet également de maintenir le plasma. Ainsi, le chauffage est assuré par induction. Ce gaz ionisé transmet ensuite une partie de cette énergie à l'échantillon pour l'atomiser, l'exciter, et éventuellement l'ioniser et exciter les ions produits.

Mais comment le plasma est-il créé au sein de la torche ? Ce processus est résumé dans la **Figure I-10**.

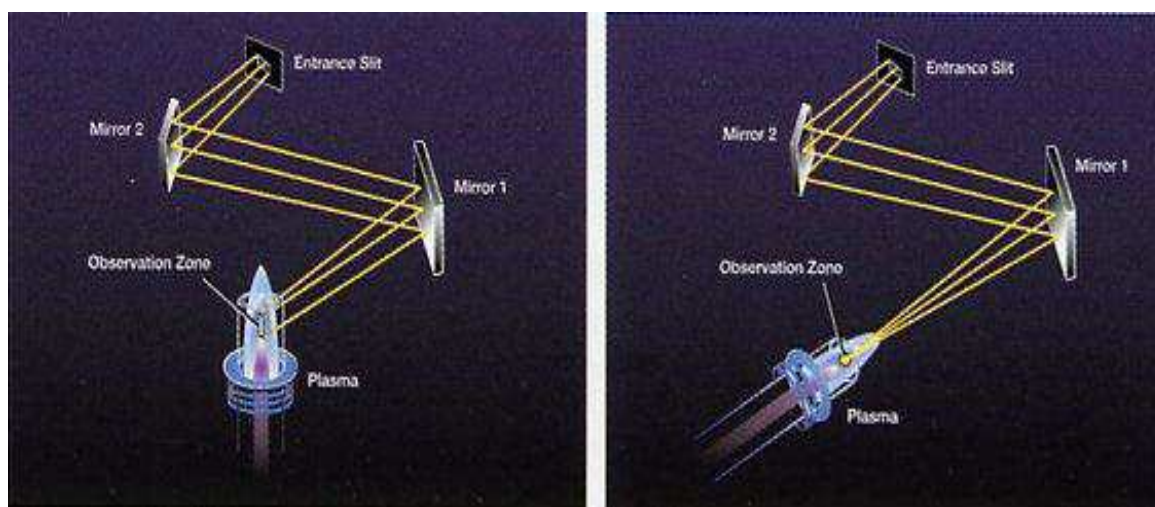


**Figure I-10 :** Schéma représentant les différentes phases de la formation d'un plasma au sein de la torche.

Un flux d'argon continu traverse les tubes en quartz en formant des tourbillons (schéma A sur la **figure I-10**). La bobine d'induction entoure l'extrémité des tubes deux ou trois fois. Les lignes de force du champ magnétique créé par la bobine suivent l'axe de la bobine dans le tube et forment des ellipses à l'extérieur du tube (schéma B sur la **figure I-10**). Une décharge électrique est créée un court instant, ce qui permet l'introduction d'électrons libres au sein du gaz (schéma C sur la **figure I-10**). Les électrons accélérés par le champ magnétique entrent en collision avec des atomes d'argon et les ionisent (schéma D sur la figure 13). Lors de l'ionisation, un nouvel électron est libéré. Ce processus continu jusqu'à ce que l'équilibre entre l'ionisation de l'argon et la recombinaison des électrons avec des ions d'argon soit atteint :  $\text{Ar} + e^- \rightarrow \text{Ar}^+ + 2e^-$ . Il en résulte la formation du plasma sur le haut de la torche suite aux collisions de ces différentes espèces (schéma E sur la **figure I-10**).

Il est nécessaire d'attendre au moins 20 minutes après la formation du plasma avant de réaliser la première mesure pour que le système soit stabilisé.

Il y a deux manières différentes d'observer les signaux émis par un plasma : par visée radiale (Ou latérale) ou par visée axiale (**figure I-11**). La différence entre ces deux visées repose sur la position du système optique par rapport à l'axe du plasma. On parle de visée radiale lorsque l'axe du plasma et l'axe d'observation sont perpendiculaires et de visée axiale lorsque ceux-ci sont superposés. L'intérêt de ces configurations est de supprimer la zone de refroidissement du plasma pour limiter les recombinaisons et d'orienter les photons au maximum vers le spectrophotomètre. En visée axiale, la queue du plasma est déplacée de l'axe d'observation par un flux d'air et par aspiration à l'aide d'une hotte d'extraction [21].

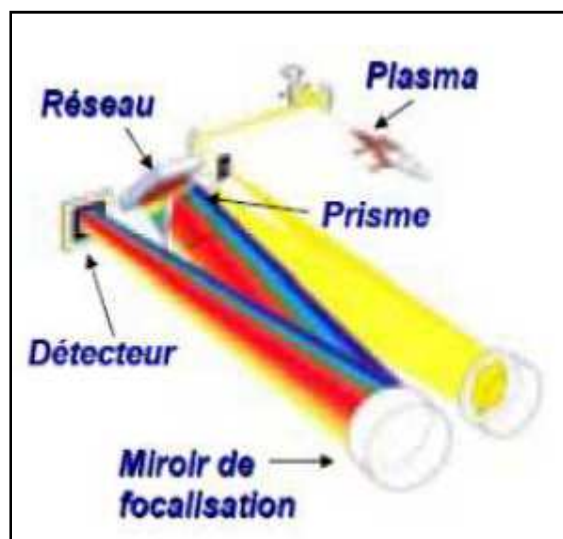


**Figure I-11:** Schéma représentant la visée latérale et la visée axiale en ICP-AES.

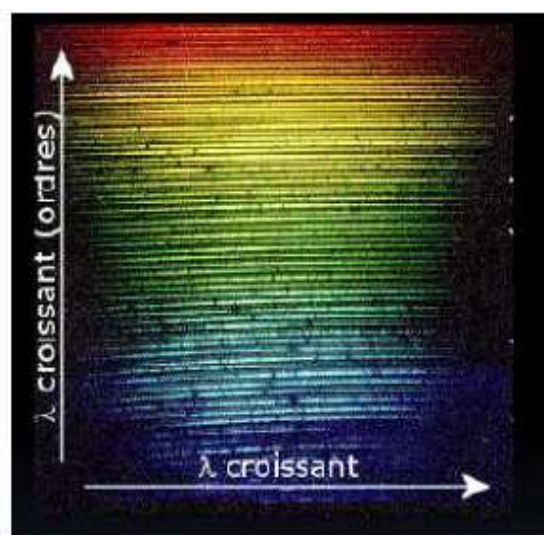
### III.2.2.4. Le système optique

Le rôle du système optique est de séparer les photons en fonction de leur longueur d'onde. Ceci est réalisé à partir d'un système dispersif. On dénombre actuellement deux types de systèmes dispersifs : le prisme et le réseau de diffraction. Le réseau de diffraction est une surface optique permettant la dispersion de la lumière via une série de traits gravés. Le système optique le plus utilisé en ICP-AES est la dispersion croisée qui appartient à la catégorie des réseaux de diffraction.

Le système de dispersion croisée est composé d'un réseau, d'un prisme en fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) et d'un miroir. La combinaison du réseau et du prisme permet l'étalement du spectre en deux dimensions. L'image est par la suite focalisée par le miroir et renvoyée sur le détecteur [21].



**Figure I-12** : Schéma de principe du système optique par dispersion croisée.



**Figure I-13** : Schéma d'un réseau en deux dimensions.

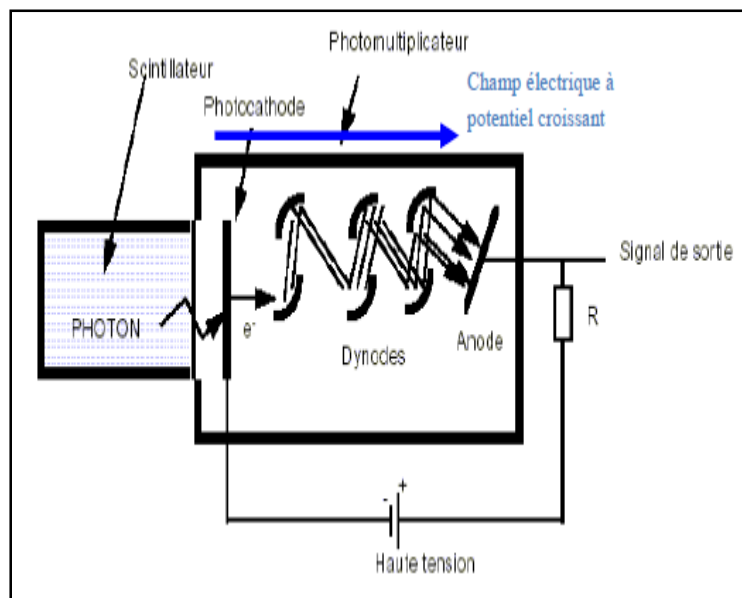
### III.2.2.5. Le système de détection

Le système de détection permet de convertir des photons en courant électrique. Il existe deux grands types de détecteurs : le tube photomultiplicateur et le détecteur solide.

Un tube photomultiplicateur est composé d'une photocathode, de dynodes et d'une anode. Les photons émis lors de l'émission frappent la photocathode. Des électrons sont créés suite au processus de l'effet photoélectrique. Ces électrons rencontrent des dynodes.

Le nombre d'électrons est alors fortement augmenté, avant de rencontrer une anode. Il y a amplification du courant électrique.

Ce détecteur nécessite l'association avec un monochromateur à réseau plan ou concave. Ce détecteur possède l'avantage d'atteindre un seuil de détection très bas et d'obtenir une très large gamme spectrale. Par contre, son coût peut devenir très important lorsque celui-ci présente plusieurs photomultiplicateurs [21].



**Figure I-14:** Schéma de principe d'un détecteur à tube Photomultiplicateur.

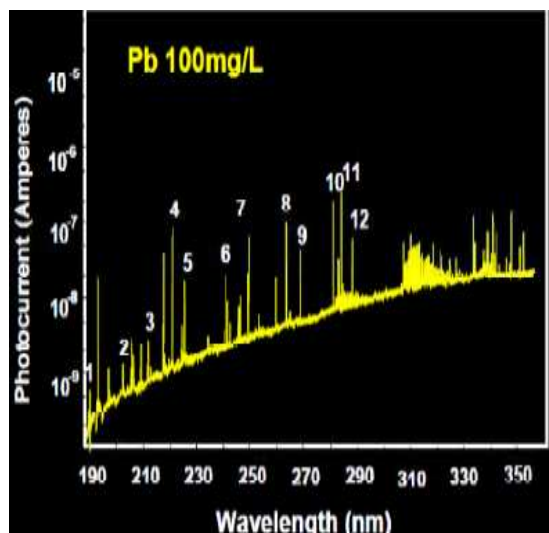


**Figure I-15:** Photographie d'un tube photomultiplicateur.

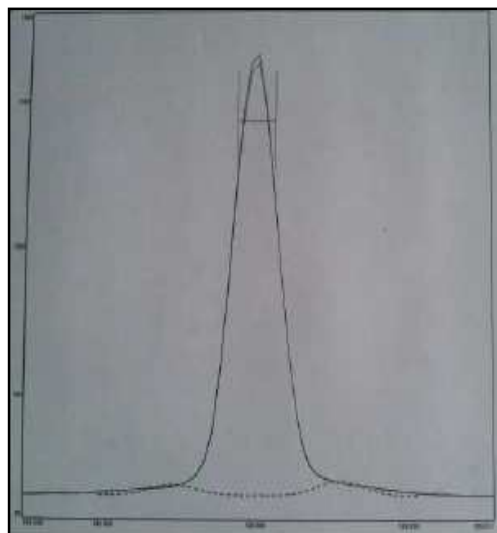
### III.2.3. Spectre d'émission atomique

Selon la quantité d'énergie fournie par le plasma (plasma d'argon : 15,6 eV) et selon l'énergie d'ionisation de l'élément, des transitions atomiques et éventuellement des transitions ioniques, si l'énergie d'ionisation n'est pas trop élevée, peuvent être observées sur le spectre de raies d'émission de l'échantillon (**figure I-16**).

Ce dernier est spécifique à chaque élément et dépend de la température de la source. Suivant l'espèce qui est excitée, les raies sont appelées raie I lorsque l'émission provient d'un atome, raie II lorsque l'émission provient d'un ion une fois ionisé et raie III lorsque l'émission provient d'un ion deux fois ionisé. Les raies III sont peu observées en ICP-AES [21].



**Figure I-16:** Spectre de raies d'émission d'une solution de plomb à 100 mg.L<sup>-1</sup>.



**Figure I-17:** Pic de l'arsenic à la longueur d'onde de 188.980 nm.

### III.2.4. Mesure des séries analytiques

Chaque série analytique débute par des solutions étalons. Ces dernières sont des solutions dont la concentration en chaque élément est connue. Une certaine proportionnalité doit être respectée pour le passage d'un étalon à un autre entre chaque élément. Ces gammes d'étalonnage sont définies pour chaque élément entre leur limite de quantification et leur étalon maximal. Elles sont préparées à partir de solutions multi ou mono élémentaires certifiées et se conservent une semaine. L'étalonnage réalisé est de type externe [21].

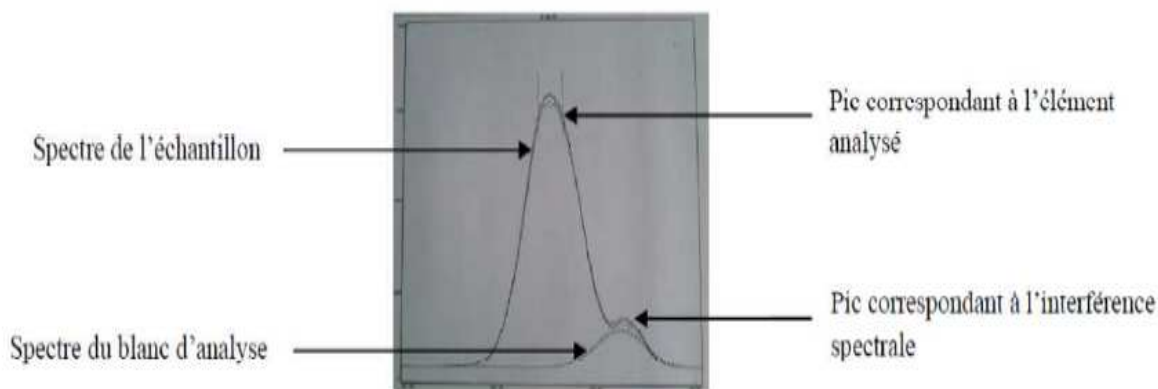
### III.2.5. Mesure du signal en ICP-AES

#### III.2.5.1. Le problème des interférences

Le problème que l'on peut rencontrer en ICP-AES est le problème des interférences. Elles peuvent être de nature physico-chimique ou de nature spectrale. On distingue deux types d'interférences : les interférences de transport et l'effet de matrice.

Les interférences de transport reposent sur la différence de viscosité des échantillons par rapport aux étalons, elles entraînent une différence de rendement de nébulisation. Les effets de matrice reposent sur une différence de réponses lors d'un ajout d'un élément. Plus un échantillon est composé d'éléments, plus le risque d'effet de matrice est important. Les interférences de nature physico-chimique peuvent être évitées par la maîtrise de l'étalonnage.

Les interférences de nature spectrale correspondent à une superposition de signaux. Le choix des raies d'analyses est donc important [23].



**Figure I-18: Pic présentant une interférence spectrale**

### III.2.5.2. Mesure de la concentration

Après la mesure de l'échantillon, un spectre est obtenu. La mesure du signal, et de ce fait la déduction de la concentration de l'élément dans l'échantillon, est obtenue par intégration du pic obtenu en retranchant l'intensité obtenue pour les blancs à ceux des échantillons.

Il y a une proportionnalité entre l'intensité du signal et la concentration de l'élément présent dans l'échantillon dans une certaine plage de concentrations qui dépendent des conditions d'analyses et pour une raie donnée :  $I = K.C$  ( $K$  étant une constante déterminée pour chaque raie à partir des courbes d'étalonnage). Au-delà d'une certaine concentration, l'intensité mesurée est inférieure à ce que donnerait une réponse linéaire. Le phénomène d'auto-absorption est la cause de ce phénomène. Il est présent lorsque l'élément est présent dans le plasma à trop forte concentration. Il correspond à une réabsorption du rayonnement émis par un atome par un autre atome du même élément [21].

## IV. Présentation de la région d'étude

### IV.1. Données générales

Le barrage de Hammam Bouhrara (mise en eau en 1999) est situé sur la confluence d'oued Mouillah avec oued Tafna à 10 km en aval de la ville de Maghnia et à l'extrême Nord-Ouest de la Wilaya de Tlemcen (Nord-Ouest Algérien). Il appartient au bassin versant de l'oued Mouillah, dont la superficie (largement partagée avec le Maroc) est de 2000 km<sup>2</sup>. Ce bassin est limité par un périmètre de 241 km et composé dans sa majorité par les plaines d'Angad (située à Oujda en territoire Marocain) et celle de Zrigua (située à Maghnia en territoire Algérien).

Ce réservoir est destiné à satisfaire les besoins en eau potable des villes d'Oran (33 Hm<sup>3</sup>) et de Maghnia (17 Hm<sup>3</sup>). Par ailleurs, 09 Hm<sup>3</sup> sont prévus pour l'irrigation de la moyenne Tafna. Il est caractérisé par une capacité totale de 177 Hm<sup>3</sup>, un volume régularisé de 59 Hm<sup>3</sup> et une superficie de 984 ha. [24]

La région étudiée est caractérisée par un climat semi-aride à hiver tempéré où les précipitations moyennes annuelles sont de 325 mm, la température moyenne annuelle est de 18,5°C et l'évapotranspiration potentielle de 1167 mm. Les apports liquides mensuels sont très variables avec des moyennes maximales enregistrées au mois de novembre (6,29 Hm<sup>3</sup>) et minimales au mois de juin (0,8 Hm<sup>3</sup>).



**Figure I-19:** Illustration de Barrage Hammam Bouhrara.



## IV.2. Situation du bassin versant de l'oued Mouillah

Le bassin versant de l'oued Mouillah est situé à l'ouest du bassin de la Tafna. La majeure partie de sa superficie couvre les plaines d'Angad (située à Oujda) dans le territoire marocain et celles de Zrigua (Maghnia) dans le territoire Algérien. Le bassin est limité par un périmètre de 241 Km; la longueur de son thalweg principal est de 104.40 Km. Le bassin s'étend sur une superficie totale de 2060 Km<sup>2</sup>.

L'oued Mouillah, important affluent rive gauche de l'oued Tafna, prend naissance dans la région d'El Abed, en Algérie, à 1450 m d'altitude, puis pénètre au Maroc sous le nom de oued Isly qui suit un cours intermittent. Il redevient permanent en aval de la ville d'Oujda (Maroc) à 490 m d'altitude, sous l'appellation de l'oued Bou Naim, et enfin pénètre en Algérie, aux environs de Maghnia, sous l'appellation de l'oued Mouillah. Il reçoit sur sa rive droite oued Ouerdeffou, dont les affluents principaux sont les oueds Abbes, Aouina et Mehaguen, coté rive droite, et les oueds Bou Selit, Ben Saria et El Aouedj, coté rive gauche.

La confluence de l'oued Mouillah avec l'oued Tafna est située en amont du barrage Hammam Boughrara, au niveau de Sidi Belkheir, à une altitude de 285 m [2].

Le bassin versant de l'oued Mouillah est constitué par des zones très hétérogènes où on trouve les plaines de Maghnia et Angad qui représentent des vallées encaissées entre les monts de Tlemcen, au sud, et les monts de Traras, au nord.

Le relief est assez varié constitué de zones de montagne, de plaine et vallées. Ce bassin versant est drainé par le cours d'eau principal oued Mouillah et un ensemble des affluents [24].

## IV.3. Sources de pollution situées dans le bassin versant du barrage

### IV.3.1. Pollution domestique

Généralement, cette pollution est due aux rejets d'eaux usées domestiques de toutes les villes et agglomérations se trouvant dans la partie algérienne du bassin versant, à savoir, les communes de Maghnia, Hammam Boughrara, Sidi Medjahed et Bouhlou.

Une station d'épuration, de capacité totale de 150.000 équivalents habitants, a été réalisée afin de traiter les eaux usées de la ville de Maghnia. De nos jours, l'épuration des effluents domestiques est totalement maîtrisée.

### IV.3.2. Pollution industrielle

Les effluents industriels proviennent de 04 entreprises:

- L'E.N.O.F : Entreprise des produits miniers non ferreux et des substances utiles. Elle produit la terre décolorante ainsi que la bentonite de fonderie. Tous ces rejets se font dans l'oued Ouerdeffou.
- L'E.N.C.G : Complexe de corps gras. Il produit de l'huile, du savon et de la glycérine. Les rejets se font dans l'oued Abbas (affluent de l'oued Ouerdeffou).
- L'E.R.I.A.D : Entreprise des industries alimentaires et dérivés. L'unité fabrique des produits dérivés de maïs. Elle rejette 600 m<sup>3</sup>/j d'eaux chargées en gluten dans l'oued Abbas.
- L'E.C.V.O : Entreprise de céramique vaisselle. Elle rejette 130 m<sup>3</sup>/j d'eaux très chargées en minéraux dans l'oued Abbas.

### IV.3.3. Pollution agricole

Les activités agricoles dans le bassin versant étudié sont essentiellement implantées dans le périmètre irrigué de Maghnia et plus particulièrement dans la plaine d'Angad. Les sources de pollution majeures découlant de ces activités sont : L'épandage d'engrais, le traitement des sols, des végétaux et l'élevage, en particulier, avicole.

### IV.3.4. Pollution provenant du côté Marocain

Cette pollution est engendrée par les eaux usées urbaines et industrielles provenant de la ville marocaine d'Oujda, déversées directement dans l'Oued BouNaim, principal affluent de l'Oued Mouillah, sans aucun traitement préalable.

Vu le manque de données et la difficulté d'en avoir, une estimation ou même une idée sur la qualité et la quantité des rejets industriels du côté Marocain s'avère impossible [24].

**C  
H  
A  
P  
I  
T  
R  
E**

***II***

***MATERIEL  
ET METHODES***

## I. Choix et prélèvement des échantillons

Notre étude est basée sur deux compartiments du milieu aquatique ; la matière vivante végétale « Micro-algues vertes » et son milieu de culture les eaux de surface.

- La matière vivante végétale « Micro-algues vertes » était choisie pour pouvoir quantifier la bioaccumulation métallique.
- L'eau de surface était choisie pour avoir une estimation de la pollution métallique du barrage.

L'échantillonnage a été réalisé au niveau du barrage de Hammam Bouhrara, le dimanche 28-09-2014.



**Figure II-1: Image du barrage prise le jour de l'échantillonnage.**

Nous avons choisi quatre sites pour le prélèvement des eaux (S1-S4) de manière à avoir une image représentative de la zone étudiée.

Les échantillons d'algues provenaient uniquement du site 01. Le choix de ce site a été établi selon les deux critères suivants:

- L'accès facile par piste.
- Endroit où la présence des micro-algues est la plus intense.

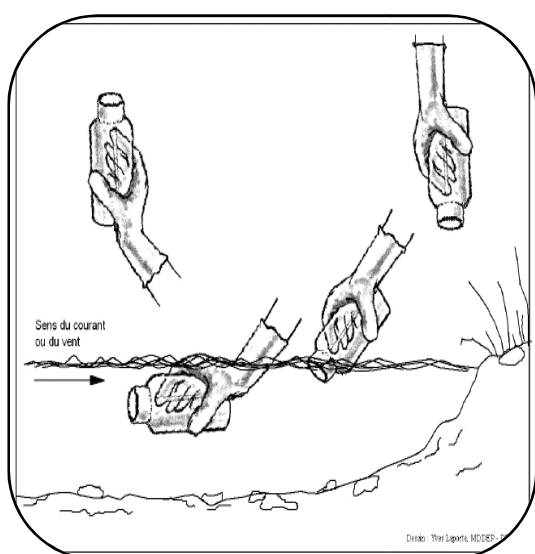


**Figure II-2:** Les sites de prélèvements.

### *1.1. Micro-algues vertes*

Après la récolte faite à la main sur le site de prélèvement (S1), nos échantillons étaient mis dans des pots propres en verre puis transportés dans une glacière.

Au laboratoire, les algues sont séchées, broyées, tamisées et enfin pesées pour procéder à l'étape de minéralisation.



**Figure II-3:** Méthode de prélèvement.



**Figure II-4:** Echantillon de micro-algues vertes.

## ***1.2. Eaux de barrage***

Les eaux destinées aux analyses (dosage des métaux) ont été prélevées dans des bouteilles d'eau préalablement nettoyées sur quatre sites distincts aux niveaux du barrage (Figure II-2).

## **II. Analyse des échantillons**

L'ensemble des expériences de laboratoire ont été réalisées à température ambiante. Les solutions ont été préparées avec l'eau ultra pure. Les réactifs utilisés sont de qualité analytique compatible avec l'analyse des métaux traces. L'ensemble du matériel (verrerie, flacons ...) est systématiquement décontaminé au moyen d'acide nitrique à 1%, à fin d'éviter toute contamination.

### **-Appareillage et réactifs**

- Acide Nitrique 69% (*SIGMA-ALDRICH-GERMANY*).
- Acide chlorhydrique 36, 5-38 % (*SIGMA-ALDRICH-GERMANY*).
- Eau pure-1% HNO<sub>3</sub>.
- Eau ultra pure.
- Verrerie (Fioles jaugées classe A, béccher classe A).
- Micropipettes de 100µL et de 1000µL.
- Balance analytique (précision: 0.001g).
- Four.
- Étuve (*THERMO-SCIENTIFIC*).
- Un pH mètre
- Un conductimètre.

### **II.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau**

#### **II.1.1. Détermination de la température**

La température de l'eau est mesurée au laboratoire à l'aide d'un thermomètre incorporé à un instrument de mesure (pH mètre). Elle renseigne sur l'origine et l'écoulement de l'eau (eau souterraine ou eau de surface). Elle est aussi indispensable pour la correction des autres paramètres d'analyse qui lui sont étroitement dépendants (conductivité, pH...).

### II.1.2. Détermination du pH

Le pH mesure la concentration en ions  $H^+$  de l'eau. Il traduit ainsi la balance entre acide et base sur une échelle de 0 à 14. La valeur 7 correspond à la neutralité. Le domaine entre 0 et 7 constitue le milieu acide, et entre 7 et 14 le milieu est basique. Le pH renseigne sur l'origine de l'eau. Par exemple, les eaux de surface ont un pH compris entre 7 et 8. Les eaux souterraines ont un pH situé entre 5,5 et 8 [25].

Le pH est mesuré directement à l'aide d'une électrode de pH combinée. Il consiste à tremper l'électrode dans le bêcher de l'échantillon, laisser stabiliser un moment, puis noter le pH.

### II.1.3. Mesure de la conductivité

Elle renseigne sur la capacité de l'eau à conduire le courant électrique. On se sert d'un appareil appelé conductimètre.

La mesure de la conductivité renseigne sur la teneur en matières dissoutes dans l'eau sous forme d'ions chargés électriquement. La température de l'eau influence la conductivité qui sera d'autant plus importante que la température est élevée [26].

Pour la détermination de la conductivité, il est utilisé un conductimètre multiéléments. Elle est déterminée après rinçage plusieurs fois de l'électrode, d'abord avec de l'eau distillée puis en la plongeant dans un récipient contenant de l'eau à examiner ; faire la mesure en prenant soin que l'électrode soit complètement immergée. Le résultat de la conductivité est donné directement en  $\mu S/cm$ .

## II.2. Minéralisation des échantillons

### II.2.1. Principe

Cette méthode est utilisée à tout matériel végétal. La minéralisation est l'opération par laquelle la matière organique est détruite libérant ainsi les matières minérales que l'on peut alors mettre en solution (la mise en solution des métaux organiquement liés par leur oxydation dans un milieu d'acides forts qui les transforme en ions métalliques libres).

IL existe deux grands types de procédures: la minéralisation par voie sèche et celle par attaque acide oxydante [20].

➤ **Minéralisation par voie sèche (par calcination)**

L'échantillon est placé dans un four à moufle et chauffé progressivement jusqu'à 500°C. La matière organique est détruite par combustion. Le résidu est constitué par la cendre minérale. L'opération de minéralisation doit être complétée par mise en solution en milieu acide des cendres obtenues. Cette méthode peut s'adapter pour appliquer à l'ensemble des éléments en traces mais est inadaptée pour le dosage des éléments volatils (Hg, Se, As, etc.).

➤ **Minéralisation par attaque acide (par voie humide)**

L'échantillon est placé dans une solution acide et oxydante puis chauffé jusqu'à destruction de la matière organique. La mise en solution est concomitante de la minéralisation. Cette méthode est utilisable pour les éléments volatils [20].

Dans notre étude on a utilisé la minéralisation par les deux voies sèche et humide.

## II.2.2. Mode opératoire

Dans cette étude, la minéralisation a été effectuée selon la méthode de **Huseyin Altundag** et **Mustafa Tuzen** [27], sauf qu'on a utilisé l'acide chlorhydrique HCl au lieu de l'eau oxygénée H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la voie humide.

### II.2.2.1. Minéralisation des micro-algues

✓ **Par voie sèche**

1 g de micro-algues préalablement séchées, est introduit dans un creuset. Ce dernier est placé dans un four dont la température est augmentée progressivement jusqu'à 500°C et qui est ainsi maintenue pendant 16 h. Après refroidissement, la mise en solution en vue du dosage des métaux lourds a été réalisée par attaque acide par l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>-1%), si la cendre ne solubilise pas le tout est porté à l'ébullition sur une plaque chauffante.

Après refroidissement, on filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète avec de l'acide HNO<sub>3</sub>-1% au trait de jauge. Le filtrat obtenu est conservé dans des seringues de polyéthylène au frais jusqu'à l'analyse.



✓ *Par voie humide*

01 g de poids sec des micro-algues est digéré par 32 ml d'eau régale (Un mélange de HCl et HNO<sub>3</sub> (1:3)) à 130 °C pendant 4 heures dans une étuve. Après évaporation, on ajoute 5 ml d'acide nitrique de 1%. On filtre dans une fiole jaugée de 25 ml puis on complète toujours avec de l'acide HNO<sub>3</sub>-1% au trait de jauge.

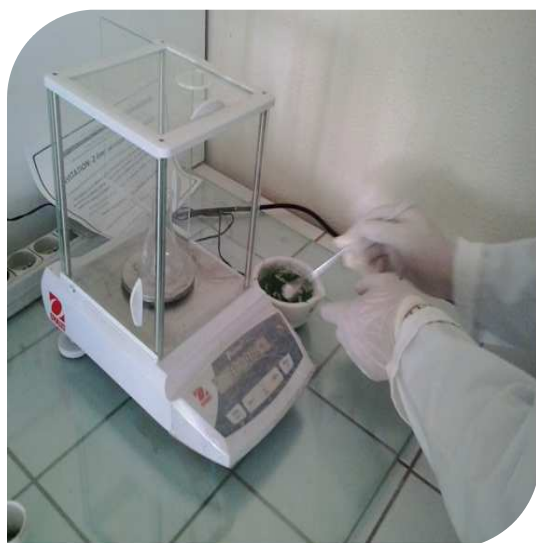
La solution est conservée dans une seringue de polyéthylènes de 20 ml pour l'analyse.



**Figure II-5:** Four utilisé.



**Figure II-6:** Étuve utilisée.



**Figure II-7:** La balance utilisée.



**Figure II-8:** Filtration des solutions.

### II.2.2.2. Minéralisation des eaux de barrage

Nos échantillons d'eaux (peu chargées) ne subissent pas de minéralisation car elles présentent peu de matière organique. Elles sont seulement acidifiées avec une solution d'acide nitrique.

## II.3. Dosage des métaux

Le dosage des métaux a été réalisé par la spectrométrie d'émission atomique couplée à une source de plasma ICP-AES. Cette analyse était effectuée au niveau du laboratoire de spectochimie et pharmacologie structurale (LSPS), Tlemcen.

### II.3.1. Principe de l'ICP-OES

La spectrométrie d'émission atomique couplée à une source de plasma (ICP-AES), notée également ICP-OES: "plasma à couplage inductif", associé à la spectroscopie d'émission optique, est une méthode d'analyse multi-élémentaire qui utilise comme source d'ionisation un plasma. La détection des éléments présents dans l'analyte se fait par émission.

L'échantillon à analyser se présente sous forme liquide. L'analyte est entraîné par une pompe péristaltique et est nébulisé. L'aérosol ainsi obtenu est alors transporté dans le plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé ou ionisé. Le retour à un état d'énergie plus bas s'accompagne de l'émission de radiations caractéristiques des éléments analysés.

Un monochromateur permet la séparation des différentes longueurs d'ondes. Cette mesure se fait en réglant l'appareil sur les longueurs d'ondes spécifiques. Elles sont transformées en signaux électroniques qui sont convertis en informations. Ces informations sont alors introduites dans un ordinateur pour stockage et diffusion ultérieure, après calcul des résultats [28].

### II.3.2. Appareillage

L'appareil de mesure utilisé au laboratoire est de type HORIBA JOBIN YVON SCIENTIFIC-ULTIMA 2, (Figure II-4). Il est constitué de 5 parties :

- Un système d'introduction d'échantillon qui amène l'échantillon dans le plasma.
- Le générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma.
- Un système optique qui analyse le spectre émis par le plasma.

- Un système de traitement du signal qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis.
- Un système informatique qui réalise l'interface avec l'utilisateur.



**Figure II-9:** L'ICP-OES utilisé.

- **Paramètres expérimentaux**

Les paramètres optimaux de l'appareil nous ayant permis d'atteindre les spécificités en termes de répétabilité et de reproductibilité pour cette méthode sont décrits ci-dessous. Ils peuvent être modifiés en fonction de l'appareil utilisé.

- Puissance : 1000 W.
- Débit gaz plasmagène (plasma gaz flow) : 12 L/mn.
- Débit gaz auxiliaire : 1,5 L/mn.
- Pression de nébulisation : 200 kPa.
- Délai de stabilisation : 20 s.
- Temps de lecture par réplique : 5 s.
- Vitesse de pompe : 15 tour/mn.
- Temps de rinçage : 20 s.
- Diamètre interne tuyau étalon interne : 0.51 mm.

- Diamètre interne tuyau échantillon : 0.8 mm.

### II.3.3. Analyse par ICP-OES

Pour pouvoir analyser nos échantillons, il faut étalonner l'appareil. Pour cela, on réalise une gamme d'étalonnage suivant les concentrations que l'on pense obtenir.

#### II.3.3.1. Etalonnage

L'étalonnage de notre ICP-OES est réalisé par un standard d'étalonnage de type « **JYICP-MIX 23** » (Figure II-5) (Une solution multi-élémentaire de concentration certifiée; 1000 mg/l pour 23 éléments):

Argent (**Ag**), Aluminium (**Al**), Bore (**B**), baryum (**Ba**), bismuth (**Bi**), calcium (**Ca**), cadmium (**Cd**), cobalt (**Co**), chrome (**Cr**), cuivre (**Cu**), fer (**Fe**), gallium (**Ga**), indium (**In**), potassium (**K**), lithium (**Li**), magnésium (**Mg**), manganèse (**Mn**), sodium (**Na**), nickel (**Ni**), plomb (**Pb**), strontium (**Sr**), titane (**Ti**) et le zinc (**Zn**).



**Figure II-10:** La solution multi-élémentaire Utilisée.

#### II.3.3.1.1. Préparation d'une série d'étalons pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs

Une série d'étalons (0.1, 0.2, 0.3, 0.8, 0.9 et 1 mg/l) est préparée à partir de notre solution multi-élémentaire pour une analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs.

##### - Mode opératoire

On prépare d'abord une solution d'une concentration de 1 mg/l à partir de la solution multi-élémentaire (1000 mg/l) en introduisant 0.5 ml de cette dernière dans une fiole de 500 ml et on complète avec de l'acide HNO<sub>3</sub>- 1% au trait de jauge.

Cette solution va être considérée comme solution mère pour la préparation des autres étalons.

Dans une fiole de 50 ml, on introduit le volume nécessaire pour la préparation de chaque étalon et on complète avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  -1% au trait de jauge.

Etalons	Concentration (mg /L)	Volume prélevé de la solution mère en ( $\mu\text{L}$ )
<b>Etalon N° 01 (le blanc)</b>	0	0
<b>Etalon N° 02</b>	0,1	100
<b>Etalon N° 03</b>	0,2	200
<b>Etalon N° 04</b>	0,3	300
<b>Etalon N° 05</b>	0,8	800
<b>Etalon N° 06</b>	0,9	900
<b>Etalon N° 07</b>	1	1000

**Tableau II-1:** Volumes prélevés de la solution mère pour la préparation des étalons pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs.

### II.3.3.1.2. Préparation d'une série d'étalons pour l'analyse des éléments mineurs uniquement

On prépare une autre série d'étalons (0.01 ,0.02, 0.03, 0.08, 0.09 et 0.1 mg/l) à partir de la solution mère (1 mg/l) pour l'analyse des éléments mineurs.

#### - Mode opératoire

On introduit dans une fiole de 50 ml le volume nécessaire pour la préparation de chaque étalon et on complète avec de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ - 1% au trait de jauge.

Etalons	Concentration ( mg/L)	Volume prélevé de la solution mère en ( $\mu\text{L}$ )
<b>Etalon N° 01 (le blanc)</b>	0	0
<b>Etalon N° 02</b>	0,01	10
<b>Etalon N° 03</b>	0,02	20
<b>Etalon N° 04</b>	0,03	30
<b>Etalon N° 05</b>	0.08	80
<b>Etalon N° 06</b>	0,09	90
<b>Etalon N° 06</b>	0,1	100

**Tableau II-2:** Volumes prélevés de la solution mère pour la préparation des étalons pour l'analyse des éléments mineurs uniquement.



**Figure II-11:** Ensemble des solutions d'étalons pour l'analyse simultanée des éléments majeurs et des éléments mineurs.

**N.B:** Il est important que la concentration en acide nitrique soit la même dans les étalons et dans les échantillons. L'ajout de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ -1%) dans ces solutions permet de les stabiliser.

#### II.3.3.1.3. Préparation de la solution $\text{HNO}_3$ -1%

Dans une fiole de 500 mL et à l'aide d'une burette, on place 7 mL de  $\text{HNO}_3$  à 69 % et on complète avec de l'eau ultra pure jusqu' au trait de jauge.

#### II.3.3.2. Dilutions choisies

La concentration de la solution à analyser doit être comprise entre l'étalon bas et l'étalon haut de la droite de calibration de chacun des éléments. Les solutions des échantillons doivent donc être diluées.

Les dilutions choisies pour les différents échantillons sont:

- dilution de 200 fois pour la détection des éléments majeurs.
- dilution de 10 fois pour l'analyse des éléments mineurs.

**N.B :** La dilution s'effectue toujours en utilisant la solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  -1%.

### II.3.3.3. Éléments à analyser

Les éléments étudiés sont représentés dans le tableau suivant:

Éléments	Longueur d'onde (nm)
Al	396.152
B	208.959
Ca	317.933
Cd	228.802
Co	228.616
Cr	205.552
Cu	327.396
Fe	374.556
K	766.490
Mg	279.806
Mn	280.106
Na	330.237
Ni	231.604
Pb	220.353
Zn	213.856

**Tableau II-3:** Longueur d'onde des éléments chimiques servant du dosage par Spectrophotométrie d'émission optique par plasma d'argon.

### II.3.4. L'ensemble des échantillons à analyser

A fin d'étudier les effets de la variation de quelques paramètres (Effet de la dilution et de la masse) sur la détection des éléments métalliques, on analyse un ensemble de huit échantillons (08) de micro-algues (échantillons bruts et dilués). Ces échantillons sont tous issus du même échantillon noté **échantillon "source"**.

La moyenne des résultats obtenus de l'analyse de ces huit échantillon sera le résultat final de notre échantillon source.

Ce qui concerne les échantillons d'eau des différents sites de prélèvements, chaque échantillon est analysé trois fois.

### II.3.5. Mise en marche de l'ICP

Avant de commencer une analyse, il faut mettre en marche l'appareil. Pour cela, il faut mettre en marche la hotte (qui permet d'évacuer la chaleur produite par le plasma), placer les tuyaux de la pompe péristaltique dans leur emplacement, ouvrir la vanne d'argon, mettre en route le refroidisseur, allumer l'ordinateur et lancer le logiciel. Là, on accède à la commande pour allumer le plasma. Après l'avoir allumer; on attend une demi-heure qu'il soit stabilisé.

Il faut ensuite programmer l'appareil en utilisant le logiciel. On sélectionne ainsi les différents éléments à analyser, on détermine l'ordre de passage et le type (standard, échantillon) des solutions à passer. Une fois le programme est effectué, on lance l'analyse et on s'assure de la bonne linéarité de la droite d'étalonnage.

### II.3.6. Mesure de la concentration

Après la mesure de l'échantillon, un spectre est obtenu. La mesure du signal, et de ce fait la déduction de la concentration de l'élément dans l'échantillon, est obtenue par intégration du pic obtenu en retranchant l'intensité obtenue pour les blancs à ceux des échantillons.

Il y a une proportionnalité entre l'intensité du signal et la concentration de l'élément présent dans l'échantillon dans une certaine plage de concentrations qui dépendent des conditions d'analyses et pour une raie donnée :  $I = K.C$  (K étant une constante déterminée pour chaque raie à partir des courbes d'étalonnage) [21].

L'expression en produit brut (PB) est définie comme :

$$C(\text{échantillon}) \left( \frac{\text{mg}}{\text{kg PB}} \right) = \frac{C(\text{échantillon})(\text{mg / L}) \cdot V(\text{minéralisation})(\text{L})}{\text{masse de la prise d'essai}(\text{kg})}$$



**C  
H  
A  
P  
I  
T  
R  
E  
E**

***III***

***RESULTATS  
ET DISCUSSIONS***

## I. Variation du taux de quelques paramètres physico-chimiques dans les eaux analysées

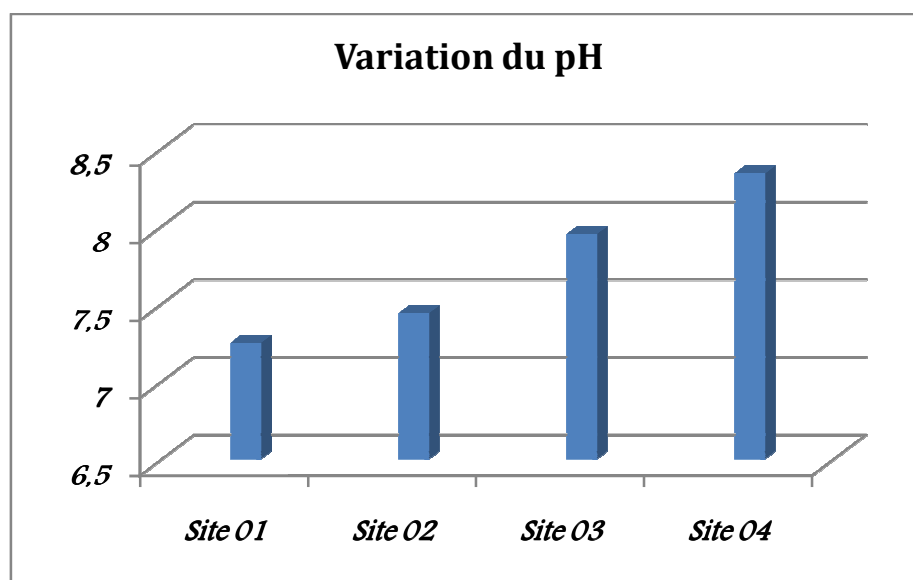
### I.1. Variation du potentiel hydrogène (pH) des eaux analysées

Les résultats obtenus du pH sont mentionnés dans le tableau suivant :

	Site 01	Site 02	Site 03	Site 04
pH	7.25	7.44	7.95	8.34
Température (°C)	17.8	18	18.3	17.6

**Tableau III-1** : Valeurs du potentiel hydrogène (pH) des eaux analysées.

Les valeurs enregistrées révèlent que le pH est neutre à légèrement alcalin dans tous les sites de prélèvement au niveau du barrage. Les valeurs du pH ne montrent aucune variation notable entre sites. La variation des valeurs de pH entre les quatre sites d'échantillonnage n'atteint pas l'unité (**Figure III-1**).



**Figure III-1** : Variation du potentiel hydrogène (pH) des eaux analysées.

La réglementation algérienne indique que le pH doit être compris entre :  $6,5 < \text{pH} < 8,5$ . Donc on constate que nos valeurs du pH se trouvent dans les normes.

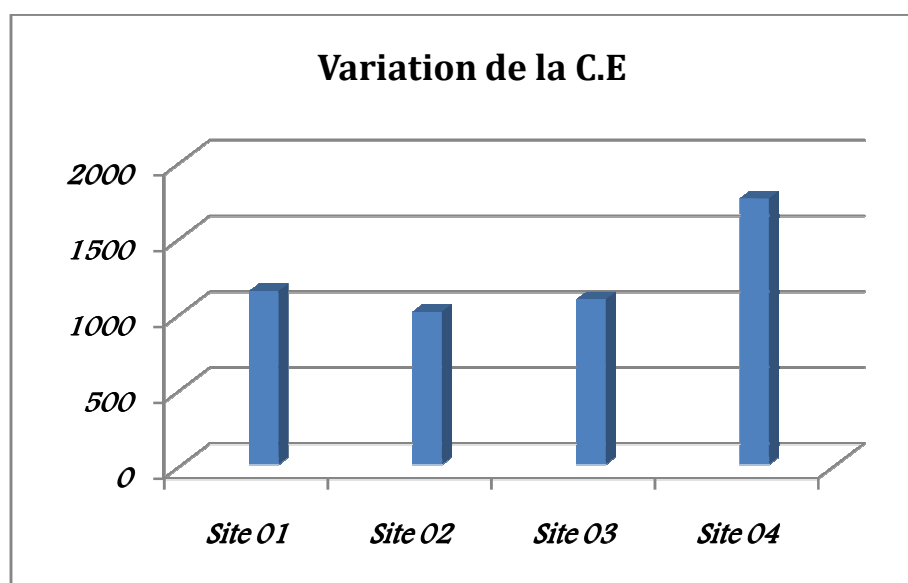
## I.2. Variation de la conductivité électrique (CE) des eaux analysées

Les résultats moyens enregistrés pour la conductivité électrique au niveau des quatre sites étudiés sont mentionnés dans le tableau III-2. Ces résultats ne montrent pas des variations importantes de ce paramètre entre les différents sites de prélèvement à l'exception du site 04.

	Site 01	Site 02	Site 03	Site 04
CE ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	1143	1007	1089	1753
Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	17.8	18	18.3	17.6

**Tableau III-2** : Résultats de la conductivité électrique (CE) des eaux analysées.

Les résultats moyens de la CE au niveau des quatre sites étudiés sont présentés dans la **Figure III-2** ;



**Figure III-2** : Variation de la conductivité électrique (CE) des eaux analysées.

La réglementation Algérienne indique une valeur limite de 2880  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Bien que nos résultats sont de (1143, 1007, 1089 et 1753  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) pour les sites 1, 2, 3 et 4 respectivement, les valeurs sont dans les normes.

## II. Résultats de l'analyse ICP-OES

### II.1. Courbes d'étalonnage

Après analyse par ICP-AES, on obtient une courbe d'étalonnage pour chaque élément choisi (choix de l'élément et choix de la longueur d'onde).

On donne, pour chaque gamme d'étalonnage deux courbes et pour chaque courbe on donne quelques informations tel que :

- Nombre de points (n).
- R : coefficient de corrélation de Pearson.
- R<sup>2</sup> : coefficient de détermination (facteur de régression).

$$R = \frac{n \sum (x(i)y(i)) - \sum x(i) \sum y(i)}{\sqrt{[n \sum x(i)^2 - (\sum x(i))^2] \times [n \sum y(i)^2 - (\sum y(i))^2]}}$$

Avec :

n : le nombre de points.

x et y sont des variables ; pour nous (x) représente la concentration et (y) représente l'intensité du signal.

**REMARQUE : L'annexe 1 donne quelques informations sur toutes nos courbes d'étalonnage.**

**On donne aussi quelques courbes d'étalonnage originales obtenues après nos analyses.**

II.1.1. Courbe d'étalonnage pour deux éléments pour la gamme de 0 à 1 mg/l

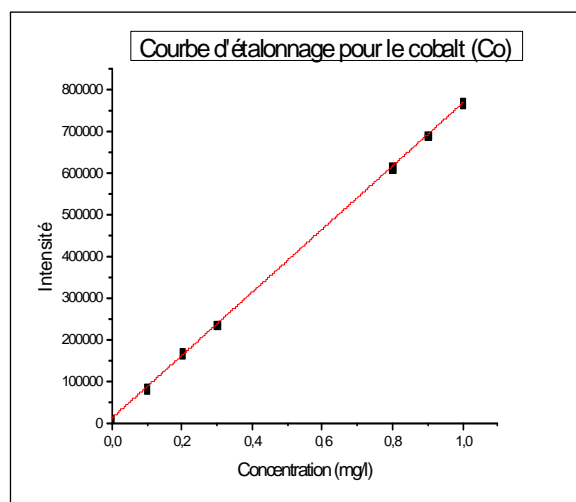


Figure III-3 : Courbe d'étalonnage pour le Co.

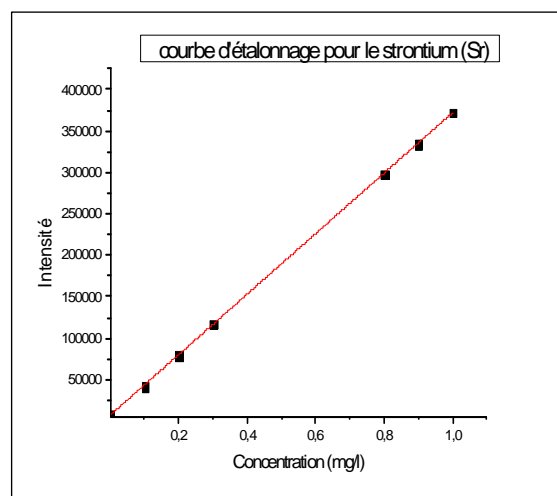


Figure III-4 : Courbe d'étalonnage pour le Sr.

II.1.2. Courbe d'étalonnage pour deux éléments pour la gamme de 0 à 0.1 mg/l

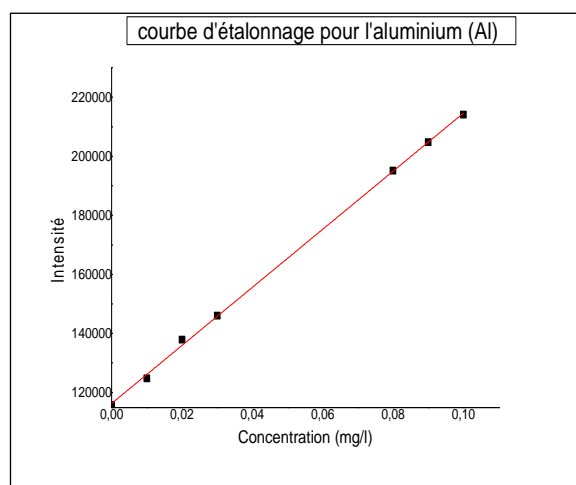


Figure III-5 : Courbe d'étalonnage pour l'Al.

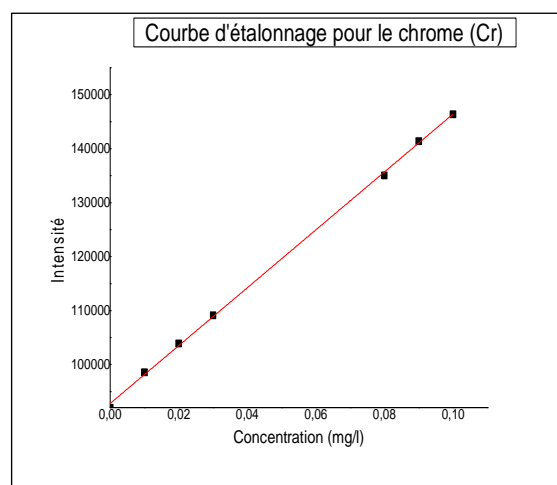


Figure III-6 : Courbe d'étalonnage pour le Cr.

Elément	Co	Sr	Al	Cr
Longueur d'onde (nm)	228.616	215.284	396.152	206.149
Coeff de corrélation R	0.99995	0.99998	0.99968	0.99875
Valeur de R <sup>2</sup>	0.99989	0.99996	0.99924	0.99939

Avec n=7 (Nombre de points).

### II.1.3. Discussion sur la linéarité des courbes d'étalonnage

On observe que toutes les courbes d'étalonnage présentent une bonne linéarité  $I = K.C$ , donc il y a une proportionnalité entre l'intensité du signal et la concentration de l'élément à analyser.

Les valeurs du facteur de corrélation  $R$  sont toutes égales à 0.99. Cette valeur est meilleure que celle proposée pour qu'une droite d'étalonnage soit validée (0.95) [21].

## II.2. Analyse des éléments traces métalliques

Puisque nos échantillons sont dilués, il faut tenir compte le facteur de dilution ;

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

Avec :

$C_1$  : concentration de l'élément dans l'échantillon minéralisé.

$C_2$  : concentration de l'élément dans l'échantillon diluée (concentration donné par ICP-OES).

$V_1$  : volume prélevé de l'échantillon minéralisé.

$V_2$  : volume totale de l'échantillon après dilution.

Donc ça nous donne :

$$C_1 = \frac{C_2 * V_2}{V_1}$$

Pour la dilution de 10 fois, on a :

$$C_1 = 10 * C_2$$

Pour la dilution de 200 fois, on a :

$$C_1 = 200 * C_2$$

### II.2.1. Concentration des éléments traces métalliques dans les eaux

Les teneurs métalliques dans les quatre échantillons d'eau sont mentionnés dans le tableau III-3 suivant :

<i>CONCENTRATION (mg/L)</i>				
	<i>Site 01</i>	<i>Site 02</i>	<i>Site 03</i>	<i>Site 04</i>
<i>Eléments mineurs</i>				
<i>Mn</i>	0.282	0.280	0.267	0.267
<i>Fe</i>	0.472	0.451	0.462	0.470
<i>Co</i>	0.162	0.160	0.162	0.161
<i>Ni</i>	0.060	0.060	0.071	0.060
<i>Cu</i>	2.200	2.230	2.200	2.200
<i>Cd</i>	0.00198	0.00214	0.00214	0.00221
<i>B</i>	0.159	0.147	0.128	0.144
<i>Pb</i>	0.055	0.054	0.055	0.055
<i>Eléments majeurs</i>				
<i>Na</i>	92.270	89.010	81.260	86.170
<i>K</i>	9.020	9.120	8.000	8.9100
<i>Mg</i>	37.300	36.320	36.420	39.600
<i>Ca</i>	26.025	24.319	15.826	24.646

**Tableau III-3** : Teneurs métalliques dans les eaux du barrage.

Ces résultats ne montrent pas des variations importantes de la concentration entre les différents sites de prélèvement pour tous les éléments métalliques.

### - Le manganèse

Les concentrations moyennes du manganèse les plus élevées se localisent au niveau du site 01 et 02 (0.282 et 0.280 mg/L respectivement), ces teneurs dépassent la norme admise par l'O.M.S (0.1 mg/L). (Annexe 2) [29].

### - Le fer

Pour les quatre sites, les concentrations du fer sont importantes et au dessus de la norme (0.1 mg/L). La teneur du fer dans l'eau dans les quatre sites se traduit par le gradient de concentration suivant : S01 > S04 > S03 > S02.

### - Le cobalt et le nickel

Les concentrations moyennes en cobalt et en nickel sont de (0.161 ± 0.001 mg/L) et (0.065 ± 0.011 mg/L) respectivement légèrement au dessus de la norme (0.1 mg/L pour le cobalt et 0.05 mg/L pour le nickel).

### - Le bore

Contrairement au cobalt et au nickel, la teneur en bore de nos échantillons est de (0.145 ± 0.02 mg/L), cette valeur reste dans les normes (1.0 mg/L).

### - Le cuivre

L'ensemble des résultats obtenus pour le cuivre révèle d'une manière globale que toutes les valeurs se trouvent au dessus de la norme (0.05 mg/L), Les concentrations moyennes du cuivre enregistrées sont comprises entre 2,20 mg/l et 2.23 mg/L.

### - Le cadmium

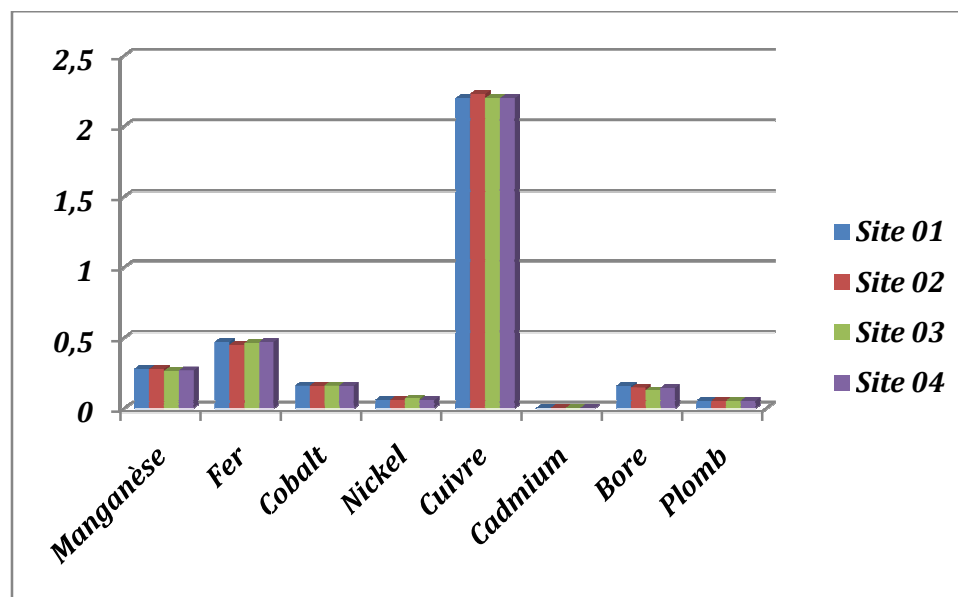
Selon le **tableau III-3**, les concentrations moyennes en cadmium sont de (2.14 ± 1.7 µg/L) légèrement au dessous de la norme fixée par l'O.M.S (5 µg/L). Nous notons que la concentration maximale est observée au niveau du site 04 (2.21 µg/L) et la concentration minimale est observée dans le site 01 (1.98 µg/L).

### - Le plomb

Les concentrations moyennes du plomb sont égales pour les quatre sites (0.055 mg/L) et sont dans les normes fixées par l'O.M.S (0.05 mg/L).



La **figure III-7** présente les teneurs en éléments mineurs dans les eaux prélevées des quatre sites ;



**Figure III-7** : Teneurs en éléments mineurs dans les eaux des différents sites de prélèvement.

#### - Éléments majeurs (Na, K, Mg et Ca)

L'OMS recommande pour la teneur en calcium dans les eaux destinée à la consommation humaine une valeur guide de 250 mg/L. La réglementation Algérienne indique un niveau guide de 200 mg/L et une valeur maximal de 500 mg/L.

D'autre part, la norme européenne des eaux de surface pour le Ca est 100mg/L. Alors que la teneur en calcium de nos échantillons est entre 15.826 et 26.025 mg/L et ces valeurs restent dans les normes.

Les teneurs moyennes en potassium, en magnésium et en sodium sont dans les normes européennes (12 mg/L pour K, 50 mg/L pour Mg et 150mg/L pour Na). (**Annexe 3**)[30].

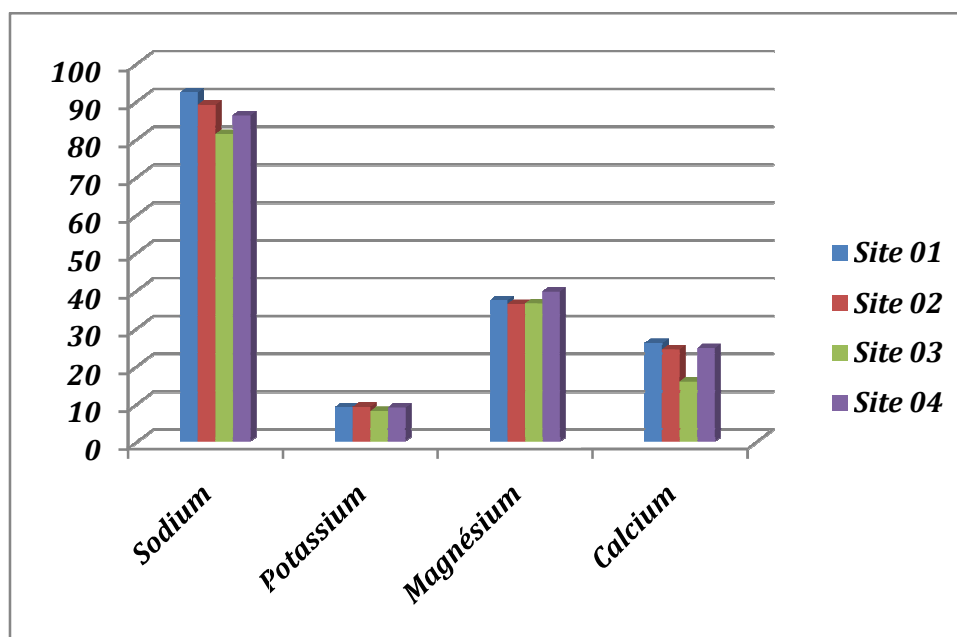
La concentration moyenne en sodium, retrouvée dans nos échantillons d'eau est inférieure à celle des travaux de B. Dahmani et al. (2002) [31], sur les eaux traitées par la station de traitement physico-chimique final de Dzioua, qui est de 327.00 mg/L.

Cependant, nos concentrations en potassium et en calcium sont presque égales à celles de ces mêmes travaux qui sont respectivement de 8.29 et 94.86 mg/L.

La teneur moyenne en sodium dans nos échantillons d'eau est aussi inférieure à celle des travaux des différentes compagnes d'analyses qui ont été menées à plusieurs endroits du bassin Oued Mouilah et qui ont effectuées et suivies essentiellement par l'inspection de l'environnement et de Direction de l'hydraulique de la wilaya de Tlemcen, auprès de laboratoires : ANRH-Oran, (Analyses effectuées régulièrement pour les stations de surveillance de l'ANRH (Agence nationale des ressources hydriques), du Janvier 2006 jusqu'au décembre 2009 ).[2]

Ces compagnes d'analyse ont trouvé des concentrations en Na supérieures à 400 mg/L au niveau de Oued BouNaim (Mouilah Amont), auprès de la frontière Algéro-Marocaine (code station 160202), au niveau de Oued Ouerdeffou, près de sa confluence avec l'Oued Mouilah (code station 16 03 16) et au niveau de la cuvette du barrage Hammam Bouhrara (code station 16 05 20).

La **figure III-8** présente les teneurs en éléments majeurs (Na, K, Ca et Mg) dans les eaux des quatre sites de prélèvement ;



**Figure III-8:** Teneurs en éléments majeurs dans les eaux des différents sites de prélèvement.

## II.2.2. Teneurs en métaux dans les algues vertes

### II.2.2.1. Effet de la dilution

Les concentrations des métaux accumulés par les micro-algues vertes trouvées après l'analyse ICP-OES de deux échantillons bruts (**E1 et E2**), dilués chacun 10 et 200 fois (**E1.10, E1.200, E2.10 et E2.200**) issus d'un même échantillon (échantillon «source») traité par les deux voies de minéralisation sont mentionnées dans le tableau suivant (**tableau III-4**) ;

<i>Eléments</i>	<i>CONCENTRATION (mg/kg)</i>					
	<i>Voie sèche</i>			<i>Voie humide</i>		
	<i>E1</i>	<i>E1.10</i>	<i>E1.200</i>	<i>E2</i>	<i>E2.10</i>	<i>E2.200</i>
<i>Sr</i>	-	11.940	10.360	-	7.480	7.615
<i>Cr</i>	1.139	1.144	1.285	1.394	1.352	1.400
<i>Mn</i>	-	7.790	7.216	-	8.013	8.160
<i>Fe</i>	-	65.167	70.112	-	66.935	69.150
<i>Co</i>	0.306	0.299	0.344	0.279	0.298	0.295
<i>Ni</i>	0.974	1.022	0.980	0.994	1.003	0.997
<i>Cu</i>	-	2.672	2.560	-	2.371	2.388
<i>Zn</i>	-	3.282	3.460	-	4.280	3.894
<i>Al</i>	-	75.8	77.221	-	75.810	75.505
<i>Pb</i>	1.061	1.058	1.620	1.310	1.311	1.344

**Tableau III-4** : Teneurs métalliques chez les micro-algues minéralisées par deux voies.

(-) : non déterminé.

E1, E2 : échantillons bruts 1 et 2.

E1.10, E2.10 : échantillons 1 et 2 dilués chacun 10 fois.

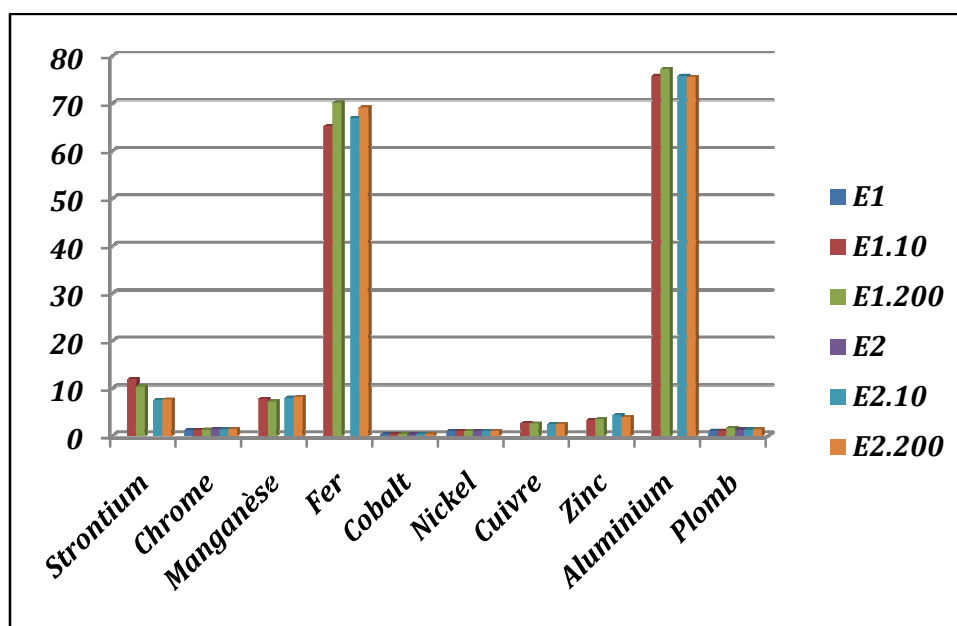
E1.200, E2.200 : échantillons 1 et 2 dilués chacun 200 fois.

Les résultats mentionnés dans le **tableau III-4** précédent montrent que l'analyse des deux échantillons bruts d'algues E1 et E2 ne donnent pas beaucoup d'informations sur l'accumulation métallique chez ces espèces à l'exception du Co, du Cr, du Ni et du Pb.

L'appareil n'a pas pu déterminer les teneurs des autres éléments car ses concentrations sont supérieures à la gamme d'étalonnage proposée [0 à 1 mg/L], donc la nécessité de diluer les deux échantillons E1 et E2.

La dilution de 10 et 200 fois des échantillons bruts permet de déterminer les concentrations des éléments non détectés dans la première analyse et de vérifier les concentrations trouvées pour le Co, Cr, Ni et Pb.

Les teneurs métalliques dans les différents échantillons de micro-algues vertes, échantillons bruts et dilués, minéralisés par deux voies sont présentées dans la **figure III-9**;



**Figure III-9:** Teneurs métalliques dans les micro-algues vertes.

Les résultats des deux dilutions choisies ,10 et 200 fois ; sont très proches pour chaque élément et pour chaque méthode de minéralisation.

Le **tableau III-5** donne L'écart (Déviation standard S.D) entre les valeurs des deux dilutions (10 et 200 fois), pour chaque élément et pour les deux méthodes de minéralisation.

Elément		<i>Sr</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Al</i>	<i>Pb</i>
D.S	E1.10/E1.200	1.12	0.09	0.41	3.49	0.03	0.03	0.08	0.13	1.01	0.41
	E2.10/E2.200	0.09	0.03	0.10	1.57	0.01	0.01	0.01	0.27	1.21	0.02

**Tableau III-5:** Estimation de l'écart entre les valeurs des deux dilutions.

### II.2.2.2. Effet du changement de la masse de la prise d'essai

A fin d'étudier s'il y a un effet ou non sur les résultats lorsqu'on change la masse de la prise d'essai des micro-algues pour la minéralisation, nous avons analysé un échantillon noté **E3** dont la masse prise pour la minéralisation par voie humide est de **0.5g**, et on compare les résultats obtenus avec ceux de l'échantillon **E2**, mentionnés dans le **tableau III-4**, on note que la masse initiale de E2 est de **1 g**).

Les résultats de l'analyse de l'échantillon E3 sont mentionnés dans le **tableau III-6** suivant;

	<b>Sr</b>	<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Al</b>	<b>Pb</b>
<b>E3</b>	-	1.302	-	-	0.268	0.811	-	-	-	1.296
<b>E3.10</b>	7.311	1.185	7.977	67.85	0.25	0.827	2.667	4.110	75.6	1.27

**Tableau III-6:** Teneurs métalliques dans l'échantillon E3 de micro-algues vertes.

E3 : échantillon brut.

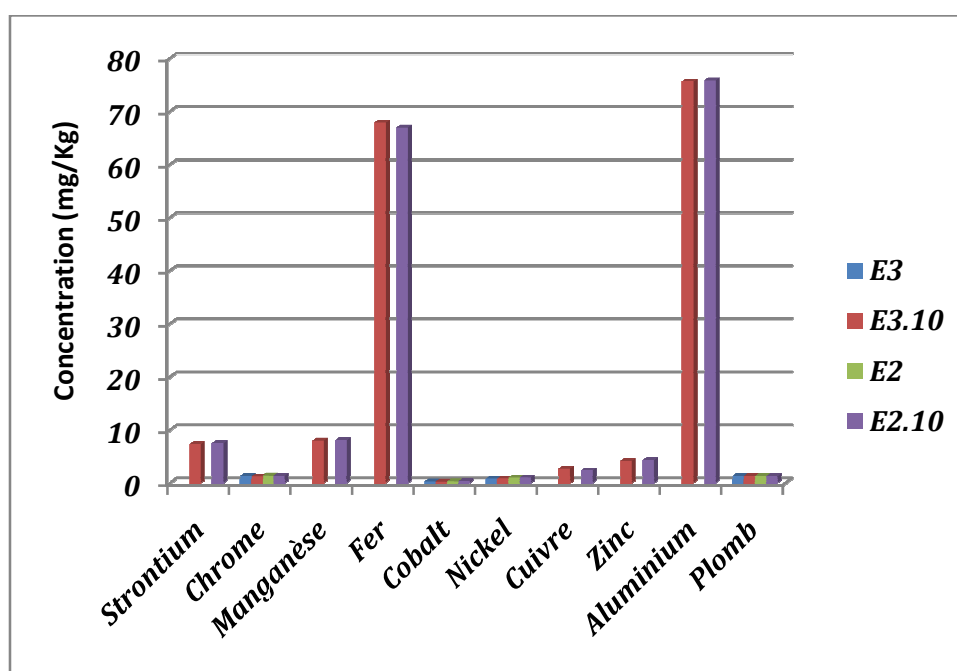
(-) : non déterminé

E3.10 : L'échantillon E3dillué 10 fois.

En comparant les résultats trouvés pour l'analyse de l'échantillon **E3** mentionnés dans le **tableau III-6** avec ceux de l'analyse de l'échantillon **E2** mentionnés dans le **tableau III-4**, on n'observe pas une grande différence entre les teneurs en chaque métal des deux analyses.

Donc l'utilisation d'une prise d'essai de 0.5 ou de 1 g de micro-algues sèches pour la minéralisation conduit à des résultats pareils des teneurs métalliques.

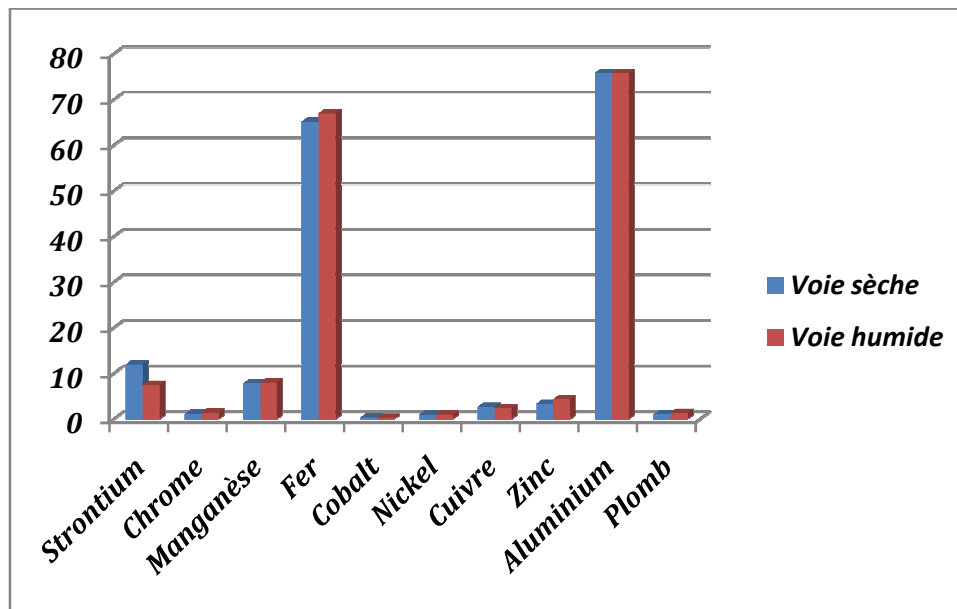
La **figure III-10** présente une comparaison entre les teneurs métalliques dans les deux échantillons E2 et E3 bruts et ses dilutions de 10 fois ;



**Figure III-10** : Comparaison des teneurs métalliques dans les différents échantillons.

### II.2.2.3. Comparaison des résultats des deux méthodes de minéralisation

Les variations des teneurs moyennes en chaque élément en fonction des deux voies de minéralisation sont présentées dans la **figure III-11**;



**Figure III-11:** Variations de la teneur moyenne en chaque élément en fonction des deux voies de minéralisation.

La remarque qu'on peut l'observer en analysant les résultats mentionnés dans le **tableau III-4** est que les deux voies de minéralisation (voie sèche (calcination) et voie humide (attaque acide)) donnent des valeurs de concentration très proches pour chaque élément à l'exception du fer, du zinc et du strontium.

L'écart entre les deux valeurs de concentration des deux voies ne dépassent pas 0.295 mg/Kg pour l'Al, 0.011mg/Kg pour le Co, 0.256 mg/Kg pour le Cr, 0.301 mg/Kg pour le Cu, 0.02 mg/kg pour le Ni, 0.286 mg/Kg pour le Pb et 0.223 mg/Kg pour le Mn.

Par contre pour le fer, le zinc et le strontium, cet écart est de 1.768 ,0.998 et 4.46 mg/Kg respectivement, ces valeurs sont nettement très importantes surtout qu'on parle des éléments traces métalliques et si on parle en terme de pourcentage d'erreur, la différence est remarquable.

Le **Tableau III-7** donne l'écart (Déviation standard S.D) entre les valeurs obtenues pour les deux méthodes de minéralisation pour un nombre de mesures égale à 4;

Elément	<i>Sr</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Al</i>	<i>Pb</i>
<b>S.D</b>	2.178	0.111	0.414	2.224	0.02	0.02	0.144	0.448	0.906	0.229

**Tableau III-7** : Estimation de l'écart entre les valeurs des deux méthodes de minéralisation.

La deuxième remarque est que les deux méthodes de minéralisation donnent pour chaque élément analysé des teneurs soit au dessus des normes admises soit au dessous des normes. C'est-à-dire qu'on ne trouve pas, pour un même élément, qu'une méthode donne des résultats qui dépassent les normes et l'autre méthode donne des résultats inférieurs aux normes.

### II.2.3. Teneurs moyennes en métaux dans l'échantillon "source" de micro-algues

En analysant les résultats des teneurs métalliques obtenus pour les huit échantillons (E1, E2, E3, E1.10, E2.10, E3.10, E1.200 et E2.200) utilisés pour l'étude des effets de la dilution et de la masse sur la détection des métaux et issus d'un même échantillon (échantillon source), on obtient les teneurs moyennes en chaque métal dans ce dernier (échantillon source).

Le **tableau III-8** donne les teneurs métalliques moyennes dans l'échantillon source en tenant compte des erreurs de mesure (pour un nombre de mesures égale à 8).



Eléments	Teneur moyenne (mg/Kg)
<b>Sr</b>	8.9412 ± 2.0951
<b>Cr</b>	1.2732 ± 0.1082
<b>Mn</b>	7.8312 ± 0.3683
<b>Fe</b>	67.8428 ± 1.9263
<b>Co</b>	0.2972 ± 0.0333
<b>Ni</b>	0.9658 ± 0.0790
<b>Cu</b>	2.5316 ± 0.1460
<b>Zn</b>	3.8052 ± 0.4240
<b>Al</b>	76.3872 ± 0.9003
<b>Pb</b>	1.3206 ± 0.2011

**Tableau III-8:** Teneurs métalliques dans l'échantillon "source" de micro-algues.

### II.2.3.1. Discussion des résultats

#### - Le chrome

Les teneurs moyennes en chrome enregistrées ( $1.2732 \pm 0.1082$  mg/Kg) sont inférieures à la teneur normale en chrome dans les végétaux et les petites plantes (1.5 mg/Kg) (**Annexe 4**) [32].

#### - Le manganèse et le strontium

L'accumulation du manganèse par les micro-algues est faible car la teneur moyenne enregistrée en ce métal ( $7.8312 \pm 0.3683$  mg/kg) est très inférieure à la norme (200 mg/kg).

L'accumulation du strontium est de ( $8.9412 \pm 2.0951$  mg/Kg), est dans la norme.

### - Le cuivre et le fer

L'accumulation du cuivre et du fer par les micro-algues n'est pas importante car les teneurs moyennes enregistrées en ces deux métaux ( $2.5316 \pm 0.146$  mg/kg et  $67.8428 \pm 1.9263$  mg/Kg respectivement) restent au dessous des normes établies par l'IAEA- 392 [33] (International Atomic Energy Agency) qui sont respectivement de 23.2 mg/Kg de poids sec, et de 497 mg/Kg.

### - Le cobalt

D'après le **tableau III-4**, La teneur moyenne en cobalt est supérieure aux normes (0.2 mg/Kg pour les végétaux). La concentration moyenne du cobalt enregistrée est de ( $0.3 \pm 0.0333$  mg/Kg).

Donc l'accumulation du cobalt par ces micro-algues est importante.

### - Le nickel

D'après le **tableau III-4**, la teneur moyenne en nickel est inférieure à la norme (1.5 mg/Kg), La concentration moyenne du nickel enregistrée est de ( $0.9658 \pm 0.08$  mg/Kg).

### - Le zinc

Les teneurs moyennes en zinc enregistrées sont de ( $3.8052 \pm 0.4240$  mg/Kg) pour la longueur d'onde 202.551 nm.

Donc l'accumulation du zinc par ces micro-algues est faible car la teneur moyenne enregistrée en ce métal est très inférieure à la norme établie par l'AIEA- 392, qui est de 128 mg/kg.

### - L'aluminium

La teneur moyenne en aluminium enregistrée est de ( $76.3872 \pm 0.90033$  mg/Kg). Ces valeurs sont au dessous de la norme pour les algues et les plantes aquatiques (80 mg/kg).

### - Le plomb

Contrairement à l'aluminium la teneur moyenne en plomb est supérieure à la norme recommandée par l'AIEA pour les algues et qui est de 0.574 mg/kg, (l'AIEA- 392, (2005)). La teneur moyenne en plomb est de ( $1.3206 \pm 0.20112$  mg/Kg).

### II.2.3.2. Comparaisons de nos données avec celles fournies par la littérature

Le positionnement de nos résultats par rapport à ceux des autres auteurs qui ont travaillé sur les algues vertes est le suivant : Les concentrations en cuivre ,en fer ,en zinc et en plomb, retrouvées dans nos échantillons , sont très inférieures à celles des travaux de B-RAHAL Wacila (2012) ,de D.Samia (2012), de M.Thouria (2012),de Messaoudi et Bettioui (2002) et de Belhadj (2008) , autour du port Ghazaouet [1],[7],[33].

Ces chercheurs ont trouvé des teneurs en cuivre entre 1.77 et 69 mg/Kg et en zinc entre 105.91 et 2000 mg/Kg. Ils ont trouvé également des concentrations en plomb entre 2.28 et 240 mg/Kg et des teneurs en fer entre 800 et 1600 mg/Kg pour le fer.

On note également que les concentrations en Fe, Cu et en Zn de nos échantillons sont inférieures à celles trouvées par Aziz Kaimoussi, Abdelkrim Mouzdahir et Abdelkbir Saih chez l'algue *Ulva lactuca* prélevée au niveau du littoral de la ville d'El Jadida (Maroc) [34].

Ils ont trouvé des concentrations entre 5.5 et 21.5 mg/Kg pour Cu, de 342 à 825 mg/kg pour le Fe et entre 126 et 337 mg/Kg pour le Zn.

Cependant, nos concentrations trouvées en manganèse (7.216-8.160 mg/Kg), sont égales à celles trouvées par ces mêmes chercheurs (8.7-22.7 mg/Kg).

***CONCLUSION GENERALE***

***ET***

***PERSPECTIVES***

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude est proposée pour contribuer à évaluer le degré de contamination métallique dans le barrage de Hammam Bouhrara, le plus important barrage de la wilaya de Tlemcen.

Nous nous sommes intéressés à mettre en évidence la présence des métaux dans les eaux de barrage et d'évaluer leurs accumulation chez des espèces bio-indicatrices très répondeur dans ce dernier; les micro-algues vertes.

La minéralisation des échantillons a été effectuée par deux voies (sèche et humide) et le dosage des métaux a été réalisé par la spectrométrie d'émission atomique couplée à une source de plasma ICP-AES.

L'analyse des paramètres physico-chimiques des eaux montre que le pH est neutre à légèrement alcalin. Les valeurs trouvées pour la conductivité électrique restent dans les normes.

Les résultats de l'analyse ICP-AES démontrent de manière explicite la présence des métaux lourds.

Les concentrations moyennes du manganèse, du fer, du cobalt, du nickel et du cuivre sont au dessus des normes admises par l'OMS. Les concentrations des autres éléments tels que le cadmium, le bore et le plomb et même des éléments majeurs (Na, K, Mg et Ca) sont inférieures aux normes admises.

Le gradient d'accumulation des métaux pour les quatre sites de prélèvement est comme suit:  
 $Cu > Fe > Mn > Co > B > Ni > Pb > Cd$ .

Pour les micro-algues, les résultats obtenus montrent une accumulation importante d'aluminium, du fer, du strontium et du manganèse. L'accumulation est faible pour les autres métaux détectés (Zinc, cuivre, chrome, plomb et nickel). Les teneurs en ces métaux sont inférieures aux normes établies par l'AIEA à l'exception du cobalt qui présente une concentration au dessus de la norme.

Donc le cobalt est le seul élément qui dépasse avec sa concentration les normes admise pour ce métal dans les eaux de surface et dans les algues.

Le gradient d'accumulation des métaux chez les micro-algues est le suivant :

Al > Fe > Sr > Mn > Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Co.

La comparaison de nos données avec celles fournies par la littérature, pour les mêmes espèces, prélevées dans des zones polluées ou non, montre que les teneurs des métaux sont intermédiaires entre les valeurs limites de la littérature, bien que, dans de nombreux cas, ces teneurs présentent des valeurs plus faibles que celles relevées dans d'autres aires géographiques.

La comparaison entre les valeurs des teneurs métalliques moyennes obtenues pour les échantillons minéralisés par voie sèche avec celles des échantillons minéralisés par voie humide conduit à une légère différence entre ces valeurs.

Nous avons pu constater également que l'utilisation d'une masse de 0.5 ou de 1g de micro-algues sèches pour la minéralisation donne des valeurs voisines des teneurs en chaque métal.

Enfin, la complexité du problème de pollution de l'oued Mouilah et les conséquences engendrées sur le milieu en générale et sur le barrage de Hammam Boughrara en particulier, nécessitent des approches par étapes allant du court, moyen et long terme pour la protection de cette ressource hydrique par :

- La neutralisation de la pollution locale (ville de Maghnia).
- La prise en considération de la pollution en provenance du Maroc.

On propose ainsi comme recommandations :

- Prolonger la période d'étude pour voir les variations saisonnière et leurs influences.
- Augmenter le nombre des sites de prélèvement.
- Pousser les entreprises industrielles à fournir davantage d'efforts pour réduire la pollution.
- Essayer de réduire la pollution à sa source, en préconisant à chaque unité son propre traitement avec l'apprentissage d'une meilleure gestion, tout en maîtrisant les méthodes de récupération (recyclage).

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : **BENGUEDDA R W.** Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaîne trophique du littoral extrême ouest algérien. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.2012, p : 1-25.
- [2] : **ZERROUKI M.** Simulation du transport et de diffusion de la pollution dans un cours d'eau cas de l'oued Mouillah. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Magister en hydraulique. Université d'Oran.2012, p : 128.
- [3] : **GUILLAUME P.** Caractérisation biochimique d'exo-polymères d'origine algale du bassin de Marennes-Oléron et étude des propriétés physico-chimiques de surface de micro-organismes impliquées dans leur adhésion. Thèse pour l'obtention du grade de Docteur. Université de La Rochelle.2010, p : 25.
- [4] : **MORERE J.L., Pujol R.** Dictionnaire raisonné de biologie, Editions Frison-Roche. 2002, p : 1222.
- [5] : **GUIRY M.D., Guiry G.M.** Algae Base.World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. 2014.
- [6] : **PERSON J.** Livre Turquoise ; Algues, filières du futur.2010, p : 55-59.
- [7] : **MEKKAOUI T.**Evaluation de l'accumulation métallique chez une espèce d'algue verte *Enteromorpha linza* sur le littoral de Ghazaouet (W.Tlemcen).Université de Tlemcen.2013, p:8.
- [8] : **ARZEL P., BAUD J.P., BERTHOU P.** Les algues et invertébrés marins des pêches françaises, 1 ère partie. Ifremer. 1992, p : 115.
- [9] : **HORTENSE F.** Les applications et la toxicité des algues marines. Thèse pour le diplôme d'état de Docteur en pharmacie. Université de Limoges. 2011, p:37-58.
- [10] : **LAURENT J.** Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensh et la Moselle (France) .Institut national polytechnique de Lorraine.2007, p:14-17.
- [11] : **EI GAMAL A.A.** Biological importance of marine algae. Saudi Pharmaceutical Journal, Vol 18. 2010, p : 1–25.



- [12] : **AINANE T.** Valorisation de la biomasse algale du Maroc : Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*. Thèse Présentée à la Faculté des Sciences Ben M'Sik pour obtenir le diplôme de Doctorat. 2011, p:6-8.
- [13] : **CHADER S., Touzi A.** Biomasse Algale : Source Energétique et Alimentaire. Laboratoire de Bioinasse, Centre de Développement des Energies Renouvelables. 2001, p : 47-50.
- [14] : **MIQUEL G.** Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'Environnement et la santé. Assemblé Nationale Française, N°2979, Paris. 2001, p : 366.
- [15] : **CHIFFOLEAU J.F et al.** La contamination métallique. Ifremer. 2001, p : 39.
- [16] : **DUCHAUFOR P.** Abrégé de pédologie. 5ème édit Masson. 1997.
- [17] : **RAMADE F.** Précis d'éco toxicologie Ed Masson Paris .1992, p : 300.
- [18] : **GOLDBERG E D.** The "Mussel Watch" Mar. Pollut. Bull. 1975, p : 111-113.
- [19] : **DERRAG Z.** Recherche de quelques métaux lourds chez la carpe commune (*Cyprinus carpio*, L.1758) du barrage El Izdihar de Sidi Abdelli (W. TLEMEN).Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister en écologie et biologie des populations. Université de Tlemcen.2010, p : 7-14.
- [20] : **BEN SEGHIER T.** Evaluation de la contamination métallique dans des sols agricoles situés à Maghnia (Hammam Boughrara). Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de magister en chimie inorganique et environnement (CIE). Université de Tlemcen.2012, p : 49-65.
- [21] : **FUGER D.** Mise en application de processus analytique complexe. Euro fins Analyse pour l'Environnement France.2011, p : 5-21.
- [22] : **ALAIN P.** Analyse des métaux dans les eaux par ICP optimisation des méthodes d'analyse. Rapport de stage de fin d'étude.2004, p : 6-23.
- [23] : **DESBOEUF K.** Technologie plasma et applications en chimie analytique : ICP-AES et ICP-MS, Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), Université Paris Diderot.
- [24] : **EL HAOUATI H, GUECHAOUI M, ARAB A.** Effet de l'eutrophisation sur les milieux aquatiques : Barrage de Hammam Boughrara, Tlemcen. 2013, p : 223.
- [25] : **RODIER J et al.** L'Analyse de l'eau. 9eme édition. Dunod. Paris (ISBN : 978-2-10-054179-9). 2009, p : 1526.

- [26] : **NECHAD I et al.** Caractérisation physico-chimique des eaux de la source Tataw à Imouzzer Marmoucha (Maroc).Science Lib Editions Mersenne (Volume 6, N°140103).
- [27] : **ALTUNDAG H., TUZEN M.** Food and chemical toxicology ; comparaison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. 2011.
- [28] : **KHAROUBA M.** Investigation des taux de salinité dans la région de la station de dessalement de Béni Saf .Mémoire de Master. Université de Tlemcen.2013, p : 36.
- [29] : **GHALI S.** Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans les traitements des eaux. Mémoire de Magister. 2008, p : 38.
- [30] : **BOUAMAR B et al.** Evaluation de la contamination et évolution de la qualité des eaux au voisinage d'une mine abandonnée d'extraction de plomb (Zaida - Haute Moulouya- Maroc). 2009, p : 5.
- [31] : **DAHMANI B et al.** Desalination. Publication.2002, p : 113-124.
- [32] : **SLATNI I.** Etude de la destruction ou la perturbation des espèces végétales par la pollution .Mémoire de magister.2014, p : 36.
- [33] : **DOUABI S.** Contribution à l'évaluation de la pollution marine par les métaux lourds (Cd, Cu, Fe, Pb, Zn) chez la coralline (*Corallina officinalis*) de la baie de Ghazaouet (W. de Tlemcen).Mémoire de master .2013, p : 34.
- [34] : **KAIMOUSSI A et al.** C. R. Biologies 327 : variations saisonnières des teneurs en métaux (Cd, Cu, Fe, Mn et Zn) chez l'algue *Ulva lactuca* prélevée au niveau du littoral de la ville d'El Jadida (Maroc). 2004, p : 361-369.

## ANNEXES

### Annexe 1 : Courbes d'étalonnage pour chaque élément

#### 1. Quelques informations sur les courbes d'étalonnage

Elément	Longueur d'onde (nm)	Coefficient de corrélation R	Valeur de R <sup>2</sup>
<b>La gamme d'étalonnage de 0 à 1 mg/L</b>			
<b>Al</b>	396.152	0.99964	0.99914
<b>B</b>	208.959	0.99964	0.99915
<b>Ca</b>	317.933	0.99751	0.99403
<b>Cd</b>	228.802	0.99998	0.99995
<b>Co</b>	228.616	0.99995	0.99989
<b>Cr</b>	205.552	0.99963	0.9991
<b>Cu</b>	327.396	0.99997	0.99993
<b>Fe</b>	374.556	0.99913	0.99791
<b>K</b>	766.490	0.9998	0.99953
<b>Mg</b>	279.806	0.99997	0.99993
<b>Mn</b>	280.106	0.99997	0.99993
<b>Na</b>	589.592	0.99904	0.99771
<b>Ni</b>	231.604	0.99981	0.99955
<b>Pb</b>	220.353	0.99985	0.99965
<b>Sr</b>	215.284	0.99998	0.99996
<b>Zn</b>	202.551	0.99994	0.99997
<b>La gamme d'étalonnage de 0 à 0.1 mg/L</b>			
<b>Al</b>	396.152	0.99968	0.99924
<b>Co</b>	228.616	0.99848	0.99636

<b>Cr</b>	206.149	0.99875	0.99939
<b>Cu</b>	324.754	0.99923	0.99816
<b>Fe</b>	374.556	0.99846	0.99615
<b>Mn</b>	257.610	0.99928	0.99828
<b>Ni</b>	231.604	0.99893	0.99744
<b>Pb</b>	220.353	0.99937	0.99843
<b>Sr</b>	215.284	0.99794	0.99506
<b>Zn</b>	213.856	0.99796	0.99512

## 2. Quelques courbes d'étalonnage originales

Voici quelques exemples de courbes d'étalonnage originales que nous avons obtenu pendant nos analyses.

**Annexe 2 : Teneurs admissibles de certains métaux dans les eaux de surface d'après l'O.M.S. [29]**

<b>Elément</b>	<b>Valeur indiquée (mg/l)</b>	<b>Elément</b>	<b>Valeur indiquée (mg/l)</b>
<b>Arsenic</b>	0.05	Manganèse	0.1
<b>Cadmium</b>	0.005	Mercure	0.01
<b>Chrome</b>	0.05	Plomb	0.05
<b>Cuivre</b>	0.05	Sélénium	0.01
<b>Fer</b>	0.1	Zinc	5

**Annexe 3 : La norme européenne des éléments majeurs dans les eaux de surface : [30]**

<b>Elément</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Cl</b>
<b>Concentration (mg/l)</b>	150	12	50	100	200

**Annexe 4 : Teneurs normales en métaux dans les plantes et les végétaux [32]**

<b>Elément</b>	<b>Concentration (mg/Kg)</b>
<b>Al</b>	<b>80</b>
<b>Cd</b>	<b>0.05</b>
<b>Cr</b>	<b>1.5</b>
<b>Co</b>	<b>0.2</b>
<b>Cu</b>	<b>10</b>
<b>Au</b>	<b>0.001</b>
<b>Fe</b>	<b>150</b>
<b>Pb</b>	<b>1.0</b>
<b>Mn</b>	<b>200</b>
<b>Hg</b>	<b>0.1</b>
<b>Mo</b>	<b>0.5</b>
<b>Ni</b>	<b>1.5</b>
<b>Ag</b>	<b>0.2</b>
<b>Zn</b>	<b>50</b>