

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA
-ADRAR-



جامعة أحمد دراية- أدرار

Année / 2021

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'étude, en vue de l'obtention du diplôme de Master en

Chimie

Option : Chimie de l'Environnement

Thème

***Etude de l'élimination de nitrates présents
dans d'eau par argile acidifiée ou bien par
poudre de charbon actif***

Présenté Par :

Melle. MAHFOUDI Yamina

et

Melle. OULED-ALI Dalila

Devant le jury composé de :

Mr. Kalloum slimane

Président

Pr Université Ahmed Draia –Adrar

Mr. HADIDI Abdelkader

Rapporteur

M.R.B URERMS d' Adrar

Mr. RADJI Ghania

Examineur

M.A.A Université Ahmed Draia –Adrar

Année Universitaire 2020/2021



شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): مريد عبد القادر

المشرف على مذكرة الماستر.

الموسومة ب: Étude de l'élimination de nitrates présents dans l'eau par argile acidifiée ou bien poudre de charbon actif

من إنجاز الطالب(ة): محفوظي يمينية

و الطالب(ة): اولاد علي دليلة

كلية: العلوم والتكنولوجيا

القسم: علوم المادة

التخصص: كيمياء المحيط

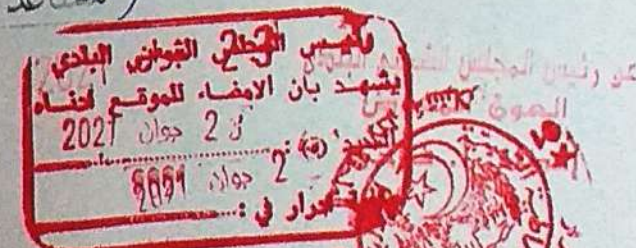
تاريخ تقييم / مناقشة: 2021 / 06 / 13

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.

و بإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والإلكترونية (PDF).

امضاء المشرف: مريد عبد القادر

مساعد رئيس القسم: مريد عبد القادر



ملاحظة: لا تقبل اي شهادة بدون التوقيع والمصادقة
امضاء: ا. قلاحي



Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah, qui a illuminé notre chemin et nous a donné la force d'accomplir ce travail.

Et « quiconque ne remercie pas les gens, ne remercie pas Dieu ».

Nous désirons aussi exprimer nos remerciements à au **Mr. Hadidi Abdelkader** pour nous encadrer et pour nous avoir fournir des conseils et des directions nécessaires pour mener à bien ce travail, qu'Allah le récompensé avec bonté en notre faveur.

Nos remerciements s'adressent aussi à monsieur le Professeur **Mr KALLOUM** slimane pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à le Docteur Mademoiselle **RADJI Ghania** pour l'intérêt que vous avez porté à notre travail et pour l'honneur que vous nous faites en participant à ce jury.


. A tous ceux qui nous ont honorés de leurs dons scientifiques les ressentions et professeurs.

. Et chaque professeur du département des sciences, il nous a gentiment accueillis et nous a aidés, même avec un mot.

. Nous n'oublions pas non plus le mérite de ceux qui ont contribué avec nous à la réalisation de cette œuvre, que Dieu leur accorde le succès.

Nous demandons à Dieu d'accepter ce travail à son visage honorable

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement dans l'élaboration de nos mémoires.





😊 **Dédicaces** 😊

Du fond du cœur, Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect :

Au plus miséricordieux de la création de Dieu en moi après le Messenger de Dieu que les prières et la paix de Dieu soient sur lui à "mes parents" que Dieu les préserve et prolonge leur vie, et que Dieu tout puissant les bénisse.

Je le dédie également à :

Mes frères "Mohammed, Ahmed, Ibrahim, aissa, Lakhdar, Abdelrahmman" et à mes sœurs "Fatima et Nassima" et aux épouses de mes frères et de leurs

enfants "Wissal, Chaima, Ayat el Rahmman, Mohammed Ayoub,

Mohammed Taha, Doha, Mohammed Arkan" ;

Toute ma famille (Mahfoudi et Abdelouahed) ;

Toute mes amis et mes ceux que j'aime.

MAHFOUDI Yamina



Dédicaces

Nous remercions Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné l'occasion
d'achever ce travail.

Il a aussi offert mon fruit de mon travail à l'esprit de mon cher père, et a
demandé à Dieu le pardon et les cieux du paradis.

Elle a été accueillie par la fleur du jardin et le chant de Rihanna, qui ont
été recommandés par le Coran et qui ont été mis sous les pieds du Grand
Père pour rendre hommage à ma mère, l'enfant de Dieu, dans votre âge et
dans votre foyer.

Pour ceux qui m'ont reçu un lien de sang, mes frères et sœurs
représentent mon deuxième père et mes sœurs, chacun en son nom qui
n'a pas eu de connivence avec leur soutien matériel ou moral, et les jeunes
écrivains, mes frères et sœurs et tous ceux qui m'ont lié avec eux.

à ceux qui portent le nom de Ouled- Ali et Bilal.

Ma collègue et ami Derby pour cette réalisation est Yamina Mahfoudi et
mes amies qui m'ont fait l'objet de l'étude sont Hafsa, Halima, Zahra.

À un professeur généreux qui nous a donné la peine de chaque petite et
grande fille, Dr. Hadi Abdelkader, Dieu le garde et le porte.

et aux professeurs honorables de la Section des sciences de la matière.

Ouled-ali Dalila

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des figures	i
Liste des tableaux	iii
Liste des photos	v
Liste des abréviations	vi
Résumé	
Introduction Générale.....	1
Partie Bibliographique.....	
Chapitre I : La recherche bibliographique sur les nitrates.....	
I.1. Introduction.....	6
I.2. Caractéristiques des nitrates.....	6
I.3. Origine des nitrates	6
I.4. Les nitrates dans l'atmosphère.....	9
I.5. Présence des nitrates dans les aliments	9
I.6. Les nitrates dans les sols	10
I.7. Présence des nitrates dans les eaux naturelles	11
I.8. Les effets des nitrates.....	12
I.8.1. Sur la santé humaine	12
I.8.1.1. La Méthémoglobinémie	12
I.8.2. Sur les plantes	13
I.8.3. Sur les animaux.....	13
I.8.4. Sur les eaux naturelles	13
I.8.4.1. Eutrophisation	14
I.9. Contamination des eaux par les nitrates en Algérie.....	14

I.10. Valeurs limites pour les nitrates	15
I.11. Conclusion	19
Chapitre II : Aspects théoriques de l'adsorption	
II.1. Introduction	21
II.2. Théorie de l'adsorption.....	21
II.2.1. Définition.....	21
II.2.2. Principe général de l'adsorption	21
II.2.3. Description de processus d'adsorption	22
II.2.3.1. Théorie de la couche monomoléculaire	22
II.2.3.2. Théorie de la couche multimoléculaire	23
II.2.3.3. Théorie de la condensation pelliculaire	23
II.2.4. Aspect quantitatif de l'adsorption.....	23
II.3. Caractéristiques de l'adsorption	24
II.3.1. Adsorption physique.....	24
II.3.1.1. Définitions	24
II.3.1.2. Forces de la physisorption (interactions intermoléculaires)	25
II.3.1.3. Potentiels d'adsorption physique.....	25
II.3.2. Adsorption chimique	27
II.3.3. Les liaisons adsorbat-adsorbant	27
II.3.4. Aspect énergétique de l'adsorption	28
II.4. Étude du mécanisme d'adsorption.....	29
II.4.1. Étapes de l'adsorption	29
II.4.2. Cinétique d'adsorption	30
II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	30
II.4.3.1. Model pseudo-premier ordre	31
II.4.3.2. Model pseudo-second ordre.....	32
II.5. Étude de l'équilibre d'adsorption	32

II.5.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption	32
II.5.2. Principaux types des isothermes	33
II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	35
II.5.3.1. Isotherme de Langmuir	36
II.5.3.2. Isotherme de Freundlich	37
II.5.4. Validation des isothermes (calcul des erreurs)	38
II.6. Facteurs influençant sur l'adsorption	39
II.6.1. Surface spécifique.....	39
II.6.2. Porosité de l'adsorbant	40
II.6.3. Polarité.....	40
II.6.4. Facteurs liés à l'adsorbat	40
II.6.5. Autres facteurs	41
II.7. Application de l'adsorption en phase liquide	41
II.8. Conclusion	42
Chapitre III : Le charbon actif et bentonite	
III .1. Introduction	44
III.1.1. Utilisation des argiles dans le domaine de traitement des eaux	44
III.1.2. Structure des matériaux argileux	45
III.1.3. Classification d'argiles	46
III.1.4. Les montmorillonites.....	48
III.1.4.1. Bentonites naturelles	49
III.1.4.2. Bentonites activées	50
III.1.5. Propriétés physico-chimiques des argiles	50
III.1.5.1. Hydratation et gonflement.....	50
III.1.5.2. Capacité d'échange cationique	51
III.1.5.3. Surface spécifique	51
III.2. Utilisation du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux	52

III.2.1. Origine du charbon.....	54
III.2.2. Procédé de fabrication du charbon actif.....	54
III.2.2.1. Carbonisation	54
III.2.2.2. Activation.....	55
III.2.3. Propriétés du charbon actif.....	55
III.2.3.1. Propriétés texturales	56
III.2.3.2. Propriétés chimiques	57
III.2.4. Régénération du charbon actif.....	58
III.2.5. Conclusion.....	58
Partie Expérimentale	
Chapitre IV: Matériels et Méthodes	
IV.1. Introduction.....	62
IV.2. La préparation de Solution mère des nitrates.....	62
IV.3. Dosage des nitrates.....	62
IV.4. Caractéristiques des adsorbants testés.....	66
IV.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)	66
IV.4.2. Bentonite de Mostaganem.....	66
IV.5. Techniques d'analyse des adsorbants testés.....	67
IV.5.1. Diffraction des rayons X.....	67
IV.5.1.1. Les Résultats de l'analyse DRX.....	69
IV.5.2. Spectrométrie infrarouge (IR).....	71
IV.5.2.1. Résultats de l'analyse IR.....	72
IV.6. Conclusion	75
Chapitre V : Résultats et Discussions	
V.1. Introduction	77
V.2. Adsorption des nitrates sur CAP	77
V.2.1. Étude cinétique	77

V.2.1.1. Effet de temps d'agitation	77
V.2.1.2. Analyse de la courbe cinétique.....	79
V.2.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre	79
V.2.1.2.2. Model de pseudo-second ordre.....	80
V.2.1.3. L'influence de masse de charbon actif.....	81
V.2.1.4. Influence de PH de la solution	83
V.2.1.5. L'effet de la teneur initiale en nitrates.....	84
V.2.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates	86
V.2.2.1. Isotherme d'adsorption.....	86
V.2.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates	86
V.2.2.2.1. Isotherme de Langmuir	87
V.2.2.2.2. Isotherme de Freundlich	88
V.3. Adsorption des nitrates sur la bentonite brute	89
V.3.1. Étude cinétique	89
V.3.1.1. Effet de temps d'agitation	89
V.3.1.2. Analyse de la courbe cinétique.....	90
V.3.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre	90
V.3.1.2.2. Model de pseudo-second ordre.....	91
V.3.1.3. L'influence de de masse de bentonite brute	92
V.3.1.4. Influence de pH de la solution.....	93
V.3.1.5. L'effet de la teneur initiale en nitrates.....	94
V.3.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates	96
V.3.2.1. Isotherme d'adsorption.....	96
V.3.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates	96
V.3.2.2.1. Isotherme de Langmuir	97
V.3.2.2.2. Isotherme de Freundlich	98
V.4. Adsorption des nitrates sur la bentonite Activée (acidifiée)	98

Sommaire

V.4.1. Étude cinétique	99
V.4.1.1. Effet de temps d'agitation	99
V.4.1.2. Analyse de la courbe cinétique.....	100
V.4.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre	100
V.4.1.2.2. Model de pseudo-second ordre.....	101
V.4.1.3. L'influence de de masse de bentonite acidifiée.....	102
V.4.1.4. Influence de PH de la solution	103
V.4.1.5. L'effet de la teneur initiale en nitrates.....	105
V.4.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates	106
V.4.2.1. Isotherme d'adsorption.....	106
V.4.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates	106
V.4.2.2.1. Isotherme de Langmuir	107
V.4.2.2.2. Isotherme de Freundlich.....	108
V.5. Conclusion.....	109
Conclusion générale	110
Les références.....	112

Liste des figures

Figure 1. Cycle de l'azote.....	7
Figure 2. Schéma de l'adsorption.....	22
Figure 3. Schéma de l'adsorption physique	25
Figure 4. Potentiel de Lennard-Jones	26
Figure 5. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	27
Figure 6. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.	29
Figure 7. Les quatre types d'isothermes d'adsorption	34
Figure 8. Isothermes de la classification IUPAC	35
Figure 9. Adsorption monocouche approche de Langmuir.....	37
Figure 10. Représentation de la surface interne et externe d'un charbon.. ..	40
Figure 11. Eléments structuraux de couche tétraédrique	45
Figure 12. Eléments structuraux de couche octaédrique	46
Figure 13. Structure générale des phyllosilicates.	46
Figure 14. Structure des montmorillonites	49
Figure 15. Charbon actif en poudre	53
Figure 16. Charbon actif en grain.....	53
Figure 17. La structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b)	56
Figure 18. Tructure poreuse de charbon actif.....	57
Figure 19. Les groupements et Fonctionnalités de surface du charbon actif (CA)	58
Figure 20. Exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage des nitrates en UV en eau distillée ($A = f[\text{nitrates}]$).	65
Figure 21. Schéma de principe de la diffraction des rayons X.....	68
Figure 22. Diffractogramme DRX de la bentonite brute.....	69
Figure 23. Le spectre IR de charbon actif en poudre.	72
Figure 24. Le spectre IR de bentonite brute.	73
Figure 25. Le spectre IR de bentonite activée.	74
Figure 26. Évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction de temps (CAP).	78
Figure 27. Linéarisation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.	79
Figure 28. Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.	81
Figure 29. L'influence de masse de charbon actif en poudre sur : la quantité adsorbée (a), le pourcentage d'élimination des nitrates (b) en eau distillée (PH non ajusté).	82
Figure 30. Les valeurs de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du PH de solution en eau distillée (CAP).	83
Figure 31. Effet de la teneur initiale en nitrates sur la quantité adsorbée (a) et le pourcentage d'élimination (b) des nitrates en eau distillée (CAP).	85
Figure 32. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur CAP.	86

Figure 33. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Langmuir.....	87
Figure 34. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Freundlich.....	88
Figure 35. Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation (Bb=bentonite brute).	89
Figure 36. Linéarisation du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb.	90
Figure 37. Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb.	91
Figure 38. L'influence de masse de Bb sur la (q_e), le rendement d'élimination des nitrates..	93
Figure 39. Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution (Bb).....	94
Figure 40. Effet de la teneur initiale en nitrates sur la quantité adsorbée (a) et le pourcentage d'élimination (b) des nitrates en eau distillée (Bb).	95
Figure 41. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur Bb en eau distillée.	96
Figure 42. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur Bb par	97
Figure 43. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur Bb par l'équation de Freundlich.....	98
Figure 44. La variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation (Ba).....	99
Figure 45. Linéarisation du model de pseudo premier ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.	100
Figure 46. Linéarisation du model de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba	101
Figure 47. L'influence de masse de Ba sur : la quantité adsorbée (a), le rendement d'élimination des nitrates (b) en eau distillée (PH non ajusté).	103
Figure 48. La variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution (Ba).....	104
Figure 49. Effet de la teneur initiale en nitrates sur La quantité adsorbée (a), Le pourcentage d'élimination (b) des nitrates en eau distillée (Bb).	105
Figure 50. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur bentonite acidifiée.	106
Figure 51. Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur Ba par l'équation de Langmuir.	107
Figure 52. Modélisation des isothermes l'adsorption des nitrates sur Ba par l'équation de Freundlich.....	108

Liste des tableaux :

Tableau 1. Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol	11
Tableau 2. La concentration des nitrates dans différents sites en Algérie	15
Tableau 3. Normes algériennes pour la qualité des eaux de consommation.....	16
Tableau 4. Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2 :1	47
Tableau 5. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux.....	52
Tableau 6. Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates en eau distillée ..	65
Tableau 7. L'angle de diffraction et Distance inter-réticulaire des phases argileuses.	70
Tableau 8. L'angle de diffraction et distances inter-réticulaire des impuretés.	70
Tableau 9. Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur CAP.....	79
Tableau 10. Les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP	80
Tableau 11. Les paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.	81
Tableau 12. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP.....	87
Tableau 13. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP.....	88
Tableau 14. Résultat optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur Bb.	90
Tableau 15. Paramètres du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute (Bb).	91
Tableau 16. Paramètres du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute (Bb).	92
Tableau 17. Constantes de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.....	97
Tableau 18. Constantes de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des nitrates sur Bb. .	98
Tableau 19. Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur Ba.	100
Tableau 20. Les paramètres du model de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.....	101
Tableau 21. Les paramètres du model de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.	102

Liste des Tableaux

Tableau 22. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Ba.	107
Tableau 23. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Ba.	108

Liste des photos

Numéro	Texte	Page
01	Spectrophotomètre UV utilisé pour le dosage des nitrates.	64
02	Le charbon actif en poudre.	66
03	Un échantillon l'argile brut avant et après le brouillage et tamisage.	67
04	L'appareil de diffraction de rayon X.	68
05	L'appareil spectrophotomètre infrarouge IR.	72

Liste des abréviations

Hb	l'hémoglobine
metHb	la méthémoglobine
oxyHb	L'oxyhémoglobine
ANRH	L'Agence nationale des ressources en eau
O.M.S	Organisation mondiale de la santé
USEPA	L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis
CMA	la concentration maximale acceptable
CE	la communauté européenne
JORA	Journal Officiel de la République Algérienne
g.mol ⁻¹	Gramme par mole
mg/kg	Milligramme par kilogramme
mg/l	Milligramme par litre
mg-N/l	Milligramme de nitrate par litre
PH	Potentiel hydrogène
μS/cm	Microsiemens par centimètre
°C	degrés Celsius
μg/l	Microgramme par litre
Γ	la concentration de surface
mol / m ²	Mole par micromètre
n _a	la quantité adsorbée
A	la surface de l'adsorbant zone

Liste des abréviations

Q	la quantité adsorbée
m_a	la masse adsorbant
q_t	quantité adsorbée
V	volume de la solution
M	masse d'adsorbant
C_e	concentration à l'équilibre de l'adsorbat
C_0	concentration initiale de l'adsorbat
mol.g^{-1}	Mole par gramme
L	Litre
mol.l^{-1}	Mole par litre
E_d	L'énergie de dispersion
R	distance entre les centres des atomes
C	constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes
E_{Keesom}	L'énergie de Keesom
E_{Debye}	L'énergie de Debye
E_{London}	L'énergie de London
U(r)	le potentiel de paire
F(r)	Les forces intermoléculaires
E	Minimum de l'énergie potentielle
Σ	Distance de contact des molécules
r_0	Distance intermoléculaire correspondant

Liste des abréviations

kJ/mol	Kilojoule par mole
ΔG	variation de l'énergie libre (l'énergie d'adsorption de Gibbs)
ΔH	L'enthalpie
ΔS	L'entropie
C_t	La concentration en solution à l'instant t
C_0	La concentration initiale en solution
r_p	La dimension d'une particule de l'adsorbant
D_{et}	Coefficient de diffusion effective
k'	Le coefficient de vitesse de diffusion
Π	Pi
k_1	constantes de vitesse d'adsorption
q_{eq}	Capacité d'adsorption à l'équilibre
q_t	Capacité d'adsorption à l'instant t
T	le temps de contact
min	Minute
mg/g	Milligramme par gramme
$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	Gramme par milligramme. minute
k_{int}	la constante de la diffusion intra particule
$t_{1/2}$	le temps de demi-réaction
r_0	le diamètre des grains de l'adsorbant
D	le coefficient de diffusion intraparticule.
cm^2s^{-1}	Centimètre carré par seconde

Liste des abréviations

Cm	Centimètre
mg/g.h	Milligramme par gramme .heure
g/mg	Gramme par milligramme
kg.kg ⁻¹	Kilogramme par kilogramme
q ₀	concentration en soluté initialement
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K _d	coefficient de distribution
q _e	la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre
q _m	la capacité maximale ultime d'adsorption
C _e	la concentration du soluté à l'équilibre
B	la constante d'équilibre d'adsorption
k _L , L	la constante de Langmuir
l.mg ⁻¹	Litre par milligramme
X	la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre
g	Gramme
R _L	le rapport adimensionnel
K _f	la constante de Freundlich
n _f	La constante (adimensionnelle)
q _s	la capacité théorique de saturation
mol ² .kJ ⁻²	Mole carré par kilojoule carré
R	la constante universelle des gaz
J. mol ⁻¹ .K ⁻¹	Joule par mole. kelvin

Liste des abréviations

T	la température absolue
K	Kelvin
E	l'énergie libre moyenne de l'adsorption
ΔQ	La chaleur d'adsorption (variation de l'énergie d'adsorption)
RMSE	La racine de L'erreur quadratique moyenne résiduelle (The residual root mean square error)
X^2	le test statistique du chi-carré
SSE	la somme des erreurs quadratiques (the sum of squares errors)
q_e (exp)	les valeurs expérimentales de la capacité de sorption en équilibre
q_e (calc)	les valeurs calculées de la capacité de sorption en équilibre
m ² /g	Mètre carré par gramme
S_{mi}	La surface microporeuse
W	le volume du pore
cm ³ /g	Centimètre cube par gramme
L	la largeur des pores
nm	Nanomètres
μm	Micromètre
Å	Angström
AIREA	l'Association Internationale pour l'étude des argiles
Ce	cations échangeables
CEC	Capacité d'échange cationique

Liste des abréviations

méq	Milliéquivalents
centi-mol.kg ⁻¹	Centimole par kilogramme
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en grain
CA	Charbon actif
mm	Millimètre
Burn-off	le degré d'activation ou taux d'activation
DRX	La diffraction des rayons X
IR	Infrarouge
Ba	Bentonite activée
Bb	Bentonite brut

Résumé

L'eau est d'une grande importance dans la vie et son utilisation nécessite le respect de normes de qualité. Ces dernières années, l'eau a connu une augmentation du pourcentage de nitrates, et dans certaines régions elle a dépassé la norme autorisée (50 mg /L), ce qui est le résultat des déchets industriels et de l'intensification de l'agriculture ou de l'activité humaine en général. L'agriculture est la principale source de pollution de l'eau par les nitrates en raison de l'utilisation d'engrais pour améliorer la production, Il est nécessaire de trouver un moyen de traiter la contamination de l'eau par les nitrates.

Cette étude pour but d'éliminer les nitrates présents dans les solutions aqueuses par procédé d'adsorption à l'aide le charbon actif en poudre (CAP), la bentonite de Mostaganem brute (Bb) et activée (Ba) avec de l'acide chlorhydrique (HCl).

Après avoir connu les propriétés de la bentonite et du charbon actif en les soumettant aux infrarouges et aux diffraction de rayons X; Nous avons étudié l'effet de plusieurs facteurs d'influence sur le processus d'adsorption afin de pouvoir connaître les facteurs idéaux; Comme le pH, la teneur initiale de nitrates, et la variation de masse d'adsorbants utilisées. a tous démontré un effet remarquable sur la capacité d'adsorption de chaque adsorbant. Nous avons également étudié la cinétique d'adsorption pour atteindre le temps d'équilibre, et l'avons modélisée à utiliser le modèle pseudo-premier order et pseudo-second order.

En outre, il a été démontré que l'équation de Langmuir et Freundlich décrit mieux les données des isothermes expérimentales. Les résultats obtenus ont également montré que la poudre de charbon actif est la plus efficace pour éliminer les nitrates.

Mots clés: Eau, Nitrates, Bentonite, Charbon Actif, Adsorption.

ملخص

الماء له اهمية كبيرة في الحياة و استخدامه يتطلب امتثاله لمعايير الجودة. في السنوات الاخيرة شهدت المياه ارتفاع في نسبة النترات في بعض المناطق تجاوزت المعيار المسموح به (50 mg/L)، و هذا ناتج عن المخلفات الصناعية وتكثيف الزراعة او النشاط الإنساني بصفة عامة، تعد الزراعة هي المصدر الرئيسي في تلوث المياه بالنترات بفعل استخدام الاسمدة لتحسين الانتاج ، فمن الضروري إيجاد طريقة لمعالجة المياه من تلوثها بالنترات. تهدف هذه الدراسة الى ازالة النترات الموجودة في محاليل مائية عن طريق عملية الامتزاز باستعمال مسحوق الفحم المنشط (CAP) و بنتونيت مستغانم الخام (Bb) و المنشط (Ba) بحمض الهيدروكلوريك (HCl). بعد معرفة خصائص البنتونيت و الفحم المنشط بتعريضها للأشعة تحت الحمراء و اشعة اكس؛ قمنا بدراسة تأثير عدة عوامل مؤثرة على عملية الامتزاز حتى نتمكن من معرفة العوامل المثالية؛ مثل pH ، التركيز الاولي للنترات، و التغيير

في الكتلة الممتزات المستخدمة، فكلها اثبتت تأثيرها بشكل ملحوظ على قدرة الامتزاز لكل ممتاز. قمنا ايضا بدراسة حركية الامتزاز للتوصل الى زمن التوازن، و نمذجتها باستخدام نموذج شبه الدرجة الاولى و شبه الدرجة الثانية. بالإضافة الى ذلك اثبتت معادلة لانغموير و فراندليتش انها تصف بشكل افضل البيانات التجريبية. كما بينت ايضا النتائج المتحصل عليها ان مسحوق الفحم المنشط هو الاكثر فعالية في ازالة النترات.

الكلمات المفتاحية: الماء، النترات، البنتونيت، الكربون المنشط، الامتزاز.

Abstract

Water is of most importance in life and use it requires compliance with quality standards. In recent years, water has witnessed an increase in the percentage of nitrates, and in some areas it exceeded the permissible standard (50 mg / L), and this is a result of industrial waste and the intensification of agriculture or human activity in general. Agriculture is the main source of nitrate pollution of water due to the use of fertilizers to improve Production, It is necessary to find a way to treat water contamination with nitrates.

This study aims to remove the nitrates present in aqueous solutions by adsorption process using powdered activated carbon (PAC), the natural bentonite of Mostaganem (Bb) and activated (Ba) with hydrochloric acid (HCl).

After knowing the properties of bentonite and activated carbon by exposing them to infrared and X-ray diffraction; We studied the effect of several influencing factors on the adsorption process in order to be able to know the ideal factors; such as pH, the initial concentration of nitrates, the change in the mass of the adsorbents used, all demonstrated a remarkable effect on the adsorption capacity of each adsorbent. We also studied adsorption kinetics to reach the equilibrium time, and modeled it using model pseudo-first order and pseudo-second order.

In addition, the equation of Langmuir and Freundlich has been shown to better describe the experimental isotherms data. The obtained results also showed that activated charcoal powder is the most effective in removing nitrates.

Key Words: Water, Nitrates, Bentonite, Activated Carbon, Adsorption.

Introduction Générale

Le développement de l'industrie s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère, du sol et des eaux qui affecte l'environnement et les humains. De plus, l'agriculture est actuellement la principale source de pollution de l'eau et est particulièrement préoccupante dans certaines régions due à l'utilisation intensive d'engrais, de fumier de bétail ... etc, ce qui contribue au problème d'eutrophisation résultant de l'épuisement de l'oxygène dans l'eau. Et aussi L'utilisation de pesticides sur les terres agricoles affecte également la qualité de l'eau potable et nuit à la vie aquatique. En général, la pollution des eaux naturelles est le résultat des activités humaines, ce qui constitue une menace pour l'homme et l'environnement.

L'utilisation de ces matériaux pour améliorer les cultures agricoles a conduit à une augmentation de la proportion de nitrates dans l'eau supérieure à la limite autorisée, Selon l'organisation mondiale de la santé la valeur admissible maximale pour les nitrates est 50 mg/L dans les eaux destinées à la consommation humaine [1]. La norme algérienne recommande une valeur maximale de 50 mg/L de nitrates dans les eaux de boisson [2]. De nombreuses études ont montré que la pollution des eaux souterraines par les nitrates a atteint un état alarmant.

Les nitrates présents dans l'eau potable peuvent présenter un « danger ». Dans l'organisme, une partie de ses éléments azotés (nitrates) se transforment en nitrites qui se fixent sur l'hémoglobine qui ne peut plus transporter l'oxygène. A forte dose, l'intoxication provoque une méthémoglobinémie plus connue sous le nom de « maladie bleue » ou cyanose. Entre 1945 et 1970, près de 2000 cas de méthémoglobinémies ont été rapportés dans la littérature mondiale, la majorité de ces cas étant associés à la consommation d'eaux de puits privés présentant de fortes teneurs en nitrates [3].

Par conséquent, le traitement de l'eau contaminée est nécessaire pour se conformer aux normes d'eau potable et pour éviter tout risque pour la santé. Par conséquent, de nombreux procédés efficaces sont utilisés pour produire de l'eau potable, tels que la précipitation chimique et l'adsorption sur l'argile et sur le charbon.

L'adsorption est l'une des méthodes les plus utilisées pour éliminer les contaminants. L'adsorption est généralement un processus de conception simple et peu coûteux qui permet d'agréger des substances solubles dans une solution vers une interface solide appropriée. L'adsorption d'un soluté par un solide est basée sur des forces agissant entre l'absorbant et le

soluté (adsorbat). Ces forces peuvent être classées comme les interactions de Van Der Waals. Donc L'adsorption est un processus très simple et efficace pour réduire les polluants.

Le charbon actif sous forme de poudre ou de granulés forme un support très fort Pour le distinguer à grande surface spécifique et sa porosité développée. Les argiles sont des matériaux absorbants qui ont une adsorption efficace, parmi lesquels les Bentonites riches en montmorillonite, et peuvent être utilisées efficacement pour éliminer de nombreux contaminants. Et Ça peut être utilisé le Bentonite brute ou activée avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique pour améliorer sa capacité d'absorption.

L'objectif de nos travaux visent à étudier l'adsorption des nitrates à en utilisant différents absorbants, que sont le charbon actif en poudre (CAP) et la bentonite de Mostaganem à l'état brut (Bb) et activé chimiquement (Ba), et la solution traitée est une solution industrielle d'eau distillée.

Notre travail est présenté en deux parties :

- La première partie concerne l'étude bibliographique qui contienne trois chapitres :

Le premier chapitre, Nous y présenterons des informations sur le polluant étudié (nitrates) et expliquerons en détail la pollution de l'eau par les nitrates et leurs effets sur l'homme et l'environnement.

Un deuxième chapitre, concentrera sur les aspects théoriques de l'adsorption, la description du mécanisme d'adsorption, les facteurs influençant la capacité d'adsorption et les hypothèses de la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption.

Troisième chapitre, Nous y donnerons un aperçu du charbon actif et de la bentonite et de leur utilisation dans le traitement de l'eau.

- La deuxième partie est le partie expérimentale, et contienne deux chapitre.

Quatrième chapitre, Nous donnerons une description des procédures expérimentales, des caractéristiques des produits et du matériel utilisés, des méthodes d'essai et du protocole utilisé pour effectuer les tests d'adsorption.

Cinquième chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux obtenus, nous discuterons des résultats obtenus liés à l'absorption des nitrates à l'aide de charbon actif et de bentonite dans

de l'eau distillée, et de l'effet des différents paramètres de réaction (temps d'agitation, pH du milieu, et quantité absorbant...) sur le mécanisme d'adsorption.

En fin de compte, nous concluons par une conclusion générale qui combinera tous les résultats des tests qui ont été menés avec la suggestion de quelques points de vue.

Partie

Bibliographique

Chapitre I

La recherche bibliographie

sur les nitrates

I.1.Introduction

Le nitrate (NO_3^-) est un ion naturel très répandus et présents de manière naturelle, dans l'environnement. Il se produits par l'oxydation de l'azote par les microorganismes, dans le cycle de l'azote. L'azote organique se transforme par oxydation en composés ammoniacaux puis en nitrates [4].

Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau ; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent ce que les plantes peuvent utiliser. Les nitrates sont très utilisés comme engrais minéraux. Ils sont également utilisés dans les explosifs, comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation [5].

I.2. Caractéristiques des nitrates

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62 g.mol^{-1} . L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique. Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire [6].

I.3. Origine des nitrates

Les principales sources possibles d'azote (humus, engrais minéraux, engrais organiques, déchets, assainissement).

D'une façon générale, les études ont démontré que les nitrates pouvaient avoir des origines diverses [7] :

- Nitrates provenant de sol forestiers anciens ;
- Nitrates dus à l'intensification des cultures ;
- Nitrates apportés par les matières organiques humaines et animales ainsi que par les matières organiques végétales ;
- Nitrates provenant des engrais de synthèse ;

- Nitrates liés aux activités humaines.

On les généralement dans des eaux de plus de trente ans d'âge [7].

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. À l'état gazeux (N_2), il constitue environ 78 % de l'atmosphère terrestre. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+), azote organique [8].

La formation des nitrates dans l'air et le sol et les eaux est une étape du cycle biogéochimique de l'azote qui fonctionne naturellement dans l'environnement (Figure 1) [9].

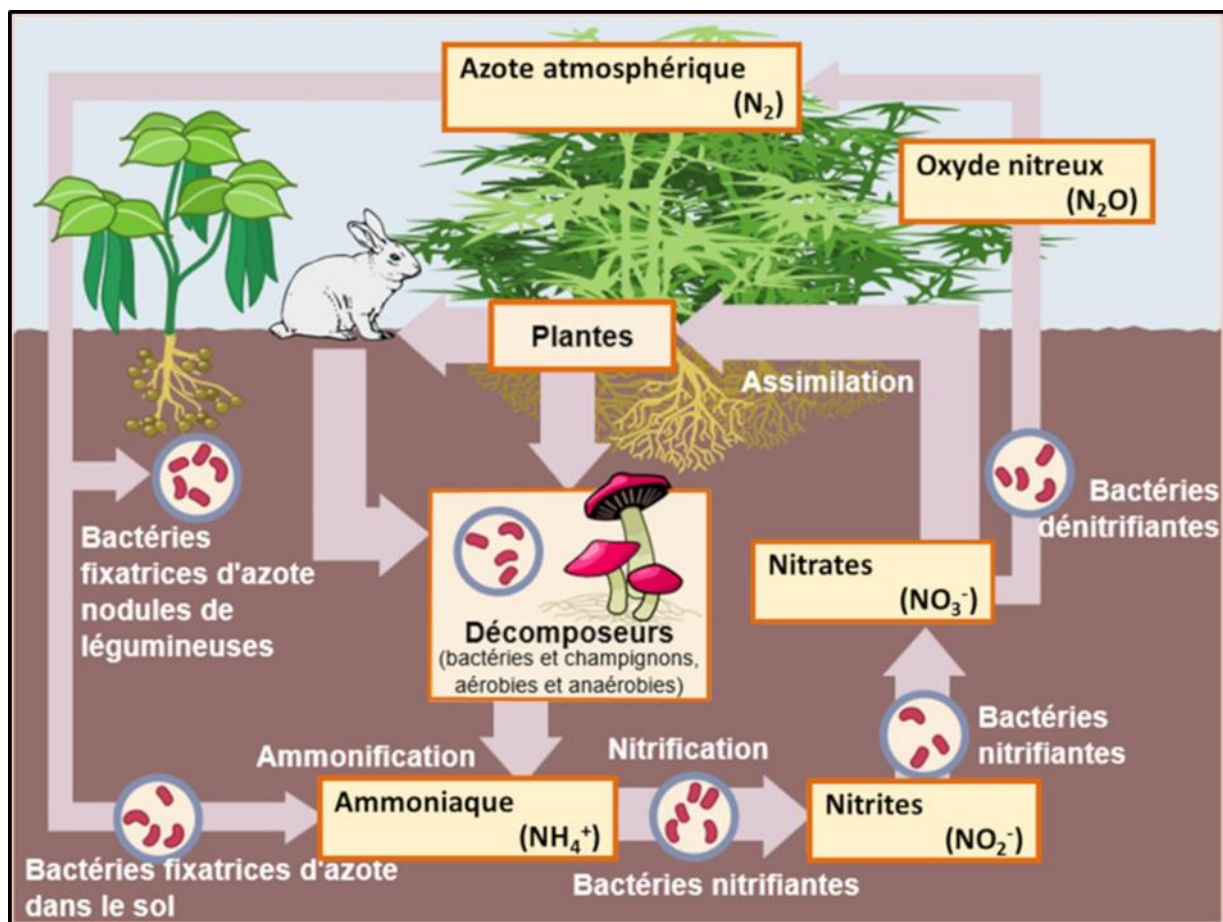
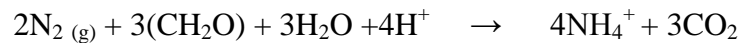


Figure 1. Cycle de l'azote [9].

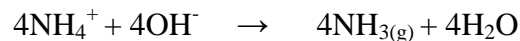
Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification [8].

- **La fixation :**

Correspond au passage de l'azote atmosphérique (N_2) en azote combiné en présence de matière organique et sous l'action de certains organismes.



De plus, si le sol est basique, il y aura formation d'ammoniac :



- **L'assimilation :**

Est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.

Matière azotées $\rightarrow NH_3 \rightarrow$ acide aminés \rightarrow protéine cellulaires Minérale ou organique
base de matière vivante

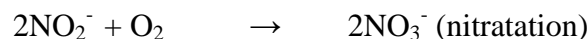
- **L'ammonification :**

Est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organique.



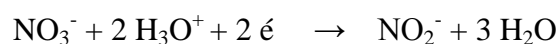
- **La nitrification :**

Est l'oxydation de l'azote ammoniacal (NH_3 et NH_4^+) en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.



- **La dénitrification :**

Est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes que peuvent transformer la matière organique.



I.4. Les nitrates dans l'atmosphère

Les nitrates sont des particules secondaires (aérosols) formées par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote (NO_x) réagissent avec des substances existantes aux préalables dans l'air, tel que comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote ainsi formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium [10].

Des nitrates sont également formés à partir du N_2 atmosphérique lors d'orages. Les éclairs provoquent une formation d'oxydes d'azote et sont à l'origine d'une nitrification abiotique. L'acide nitrique formé se combine ultérieurement à l'ammoniac présent dans l'atmosphère et donne des microcristaux de nitrate d'ammonium qui sont ramenés à la surface du sol par les précipitations sous formes de pluies ou de neiges [10].

I.5. Présence des nitrates dans les aliments

Nitrates est présents dans les denrées alimentaires sans y avoir été ajoutés et son revenu journalier varie en fonction du régime alimentaire. On peut trouver des nitrates dans certaines denrées alimentaires Dans la plupart des cas et à l'exception de certains types de légumes, les concentrations enregistrées sont faibles [11].

- **Viandes et dérivés frais :**

Pour le bétail nourri avec des aliments à très forte teneur en nitrate, on peut noter une légère élévation à 11mg/kg de nitrate [11].

- **Lait et dérivés :**

Les estimations varient entre moins de 1 mg de nitrate/kg, selon une étude américaine, et 8 mg/kg selon une étude danoise. Aux Pays-Bas, les études de consommation s'appuient sur un chiffre de 0,5 mg de nitrate/kg, utilisé pour le lait [11].

- **Céréales :**

L'accumulation des nitrates est moins importante dans les céréales que dans les tiges et les feuilles. Dans l'étude américaine Les estimations moins de 1 mg de nitrate/kg, le chiffre correspondant pour les Pays-Bas est 10 mg/kg [11].

- **Fruits :**

Les fruits renferment de faibles quantités de nitrates. Il arrive que les fraises en contiennent plus de 100 mg/kg, le raisin atteint 17 mg/kg et pour les oranges, les pommes, les poires, les fraises, les cerises et le raisin, les quantités varient habituellement entre 0 et moins de 10 mg/kg [11].

- **Boissons alcoolisées :**

Les teneurs en nitrate y semblent très peu élevées. Pour la bière, on observe des valeurs situées entre 0 et 54 mg/kg, avec une moyenne de 24 mg/kg. Dans les études de consommation, on utilise parfois une moyenne de 5 mg de nitrate/kg [11].

- **Pommes de terre :**

Les quantités de nitrate dans les pommes de terre détectées peuvent atteindre 190 mg/kg. Aux Pays-Bas, 60 mg/kg représentent une bonne moyenne. L'étude britannique mentionne 118 mg/kg [11].

- **Légumes :**

Ils constituent la principale source alimentaire de nitrates non ajoutés. Dans certains cas extrêmes, les concentrations de nitrates peuvent atteindre, pour des légumes donnés, jusqu'à 10.000 mg/kg [11].

Concernant la présence de nitrates dans **l'eau alimentaire**. De par leur forte solubilité dans l'eau, les nitrates se retrouvent souvent dans l'eau du robinet à des concentrations proches des limites autorisées. En effet, l'utilisation d'engrais en azotés conduit à une augmentation des teneurs en NO_3^- dans les eaux de surfaces et souterraines [6].

I.6. Les nitrates dans les sols

La source de nitrates dans le sol est la fertilisation à l'azote. En l'absence de toute fertilisation azotée, les nitrates présents dans les sols proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, les légumineuses. Ces plantes captent l'azote de l'air et le transforment en matière organique azotée dans leurs racines. Une autre source naturelle est due à l'urine des animaux. Celle-ci contient de l'urée et de l'ammoniac, qui peuvent être rapidement oxydés en nitrates dans les sols. Généralement, cette source est diffuse et négligeable. Il en va de même des déjections humaines, qui contiennent également de

l'ammoniac et de l'urée, et qui, si elles sont concentrées en un point, peuvent engendrer un excès de nitrates. Il a été démontré que les cimetières (par décomposition des corps) entraînent aussi des nitrates. Mais ces sources restent très négligeables [12].

L'augmentation des teneurs des nitrates traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines et en particulier aux activités de surfaces (Tableau 1) [8].

Tableau 1. Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol [8].

Teneurs	Activités et occupation des sols
Très élevées et croissantes	Occupation urbaine et industrielle dense et/ou agriculture intensive.
Moyennes	Agriculture traditionnelle moyennement intensive, habitat rural dispersé
Faibles	Forêt et zone d'élevage intensif avec des prairies permanente peu fertilisées

I.7. Présence des nitrates dans les eaux naturelles

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède pas en général 3 mg/L à 5 mg/L dans les superficielles et quelques mg/L dans les eaux souterraines, la majorité de la pollution azotée de l'eau provient de l'agriculture. En agriculture, l'azote a un rôle bénéfique et il est utilisé volontairement. Mais dans le milieu aquatique c'est un résidu ou un excédent. L'agriculture serait donc responsable de 2/3 de la pollution azotée de l'eau, les usages domestiques 2/9 et l'industrie 1/9. Les apports d'azote dus à l'eau des rejets domestiques et industriels sont estimés à 340 000 t/an à 10 % près, tandis que les diverses activités agricoles en apportent 720 000 t/an, à 15 % près [8].

Une fois formés les nitrates, Etant très solubles dans l'eau, une fraction est systématiquement exportée vers les écosystèmes aquatiques localisés en aval et vers les nappes en profondeur. Les concentrations en nitrates des eaux souterraines et superficielles sont généralement inférieures à 1 mg/L dans les systèmes exempts d'activité humaine et la concentration naturelle en N-NO_3^- des cours d'eau est inférieure à 0,2 mg/L [13].

De nombreuses recherches et bilans des activités agricoles ont été réalisés ces dernières années afin de comprendre les mécanismes entraînant cette augmentation continue dans les eaux, l'utilisation d'engrais minéraux n'est pas l'unique source de nitrates. Mais c'est l'ensemble du système de culture et la dynamique du cycle de l'azote qui déterminent le risque d'entraînement des nitrates dans les nappes. Les risques de fuites des nitrates sont liés aux facteurs suivants, dans l'ordre [8] :

- Le type de sol et la quantité d'eau drainante ;
- La durée d'occupation du sol, la rotation pratique ;
- La sur-fertilisation azotée.

I.8. Les effets des nitrates

La présence d'ion nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts [14] :

- 1- Sanitaire en étant cause potentielle de méthémoglobinémie et source de nitrosamines.
- 2- Écologique en contribuant aux phénomènes d'eutrophisation.

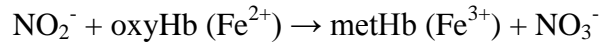
I.8.1. Sur la santé humaine

Le danger vient des nitrates et autres composés formés à partir des nitrates qui eux ont une toxicité directe. Où L'exposition de la population aux nitrates et aux nitrites se fait principalement par les légumes tels que la betterave, le céleri et l'épinard qui sont particulièrement riches en nitrates et occasionnellement par l'eau de consommation contaminé. La cuisson à l'eau a toutefois pour effet de réduire leur teneur en nitrates, les nitrites sont responsables des risques de méthémoglobinémie aiguë (ou maladie bleue) qui s'observe principalement chez le nourrisson. Les risques liés à la formation de nitrosamines, à savoir la survenue de cancers, sont actuellement moins bien établis [15].

I.8.1.1. La Méthémoglobinémie

La méthémoglobinémie est Le principal effet toxique aigu associé à un empoisonnement de nitrates et de nitrites chez l'humain. L'organe cible principal est le sang. Le fer de l'hémoglobine (Hb) du sang peut se retrouver sous deux formes principales : la forme ferreuse ou réduite Fe^{2+} et la forme ferrique ou oxydée Fe^{3+} . L'oxyhémoglobine (oxyHb) dans laquelle le fer de l'Hb se retrouve sous sa forme réduite Fe^{2+} est capable de transporter l'oxygène (O_2) ou le dioxyde de carbone (CO_2). Ce qui n'est pas le cas de la méthémoglobine (metHb), qui elle, est une forme d'Hb dans laquelle le fer est présent sous sa forme oxydée Fe^{3+} . Ainsi, une

fois dans la circulation sanguine, les nitrites issus de la transformation des nitrates oxyderaient le fer ferreux (Fe^{2+}) de l'oxyhémoglobine des globules rouges en fer ferrique (Fe^{3+}) de la méthémoglobine selon la réaction suivante [16] :



I.8.2. Sur les plantes

Les feuilles des plantes assimiler l'ammoniac non ionisé (NH_3), qui peut être toxique quand les concentrations ambiantes sont élevées. L'ammoniac peut avoir des effets directs sur la structure et les fonctions des plantes [17].

Les effets toxiques des polluants atmosphériques azotés sur les plantes s'exercent par assimilation des dépôts sur le feuillage [18].

La toxicité de l'azote Divers symptômes montrant par réduction de la capacité totale d'assimilation et chute du feuillage [19].

I.8.3. Sur les animaux

Des intoxications aiguës peuvent se manifester (méthémoglobinémie) Chez les animaux, et à un stade chronique, des troubles de la reproduction, effets endocriniens. Les ruminants sont les plus sensibles, mais c'est davantage l'ingestion de végétaux qui est responsable. Chez le cheval, le porc, les volailles, l'eau peut être en cause [8].

I.8.4. Sur les eaux naturelles

L'intensification de l'agriculture, du fait du changement dans l'occupation des sols (notamment l'accroissement de la part des terres arables), de la pratique de l'irrigation et de l'usage d'intrants chimiques a eu des effets néfastes sur les ressources naturelles. Certain nombre de diagnostics font ressortir [20] :

- La pollution des nappes profondes par les nitrates et les pesticides qui peuvent générer un problème de potabilité,
- La pollution des eaux de surface par les nitrates et le phosphore, très dommageable pour la faune d'eau douce est en termes d'eutrophisation,
- La destruction d'écosystèmes.

L'augmentation des teneurs en nitrates dans les eaux a également un impact sur l'environnement par sa contribution à l'apparition du phénomène d'eutrophisation de certains milieux aquatiques [21].

I.8.4.1. Eutrophisation

L'eutrophisation est décrite comme la dégradation particulière de la qualité des eaux calmes tels que les lacs, ce processus naturel est très lent : il peut s'étaler sur des siècles ou des millénaires, et parfois sur de plus longues périodes encore. Les nitrates en excès dans l'eau sont une des causes, avec les phosphates, de l'eutrophisation des milieux aquatique [21].

I.9. Contamination des eaux par les nitrates en Algérie

L'Algérie, un pays en voie de développement voulant diminuer la facture des importations alimentaires, par une utilisation plus large et intense des terres agricoles, ce qui nécessite une utilisation accrue d'engrais entraînant une pollution progressive et continue des réserves d'eau par les nitrates. De nombreuses enquêtes ont mis en évidence que la pollution par les nitrates des eaux souterraines a atteint un stade alarmant [13].

Une étude réalisée sur le barrage Ghrib Ain Défila (Nort Ouest de l'Algérie) au cours de la période allant d'avril à octobre 2007 a montré que la concentration des nitrates en juillet est le double de celle trouvée en avril, ceci correspond à la période d'introduction des engrais dans les terres agricoles au voisinage de ce barrage [22].

Une autre étude réalisée à Skikda a montré que la concentration des nitrates a atteint 49,7 mg/L dans certains sites [23].

Deux situations très alarmantes observées l'une à la plaine de la Maitidja la concentration est passée de 130 mg/L en 2002 à 260 mg/L en 2004 [24] dépassant largement la norme O.M.S (50 mg/L). La deuxième Une situation très alarmante est observée en 2004 à Oued Mezzouze Collo W de Skikda [25] où la concentration atteint 570 mg/L.

Des valeurs de 80 à 120 mg/L ont été obtenues dans de nombreux puits captant la nappe de Chéria [26].

Le tableau 2 montre l'intensité de la gravité de la pollution par les nitrates des ressources aquatiques Algériennes.

Tableau 2. La concentration des nitrates dans différents sites en Algérie [13].

Villes	N-NO3 en mg/L	Année
La Maitidja	260	2004
Collo (Oued Mezzouze)	570	2004
Sidi Bel Abess	175	2004
Batna (Ain Jacer)	125	2006
Chéria	80-120	2007
Skikda	49,7	2008
Tlemcen	242	2008
Chleff	100	2008

Le laboratoire ANRH a réalisé en 2009-2010 des analyses sur les eaux des forages dans la région de l'Adrar montré présentent des concentrations nitrates qui varient entre 2 mg/L et 214 mg/L et la répartition étant comme suite [15] :

- 62 % des eaux analysées leurs teneurs sont inférieures aux (50 mg/L).
- 31% de ces eaux donnent une valeur supérieure à cette norme mais sont inférieure à la concentration tolérable (100 mg/L).
- 6% donnent une concentration qui dépasse la concentration tolérable.

I.10. Valeurs limites pour les nitrates

Des valeurs limitent les nitrates dans les eaux portables à la consommation humaine dans de nombreux pays.

- **Norme européenne :**

Les directives de la communauté européenne a recommandé La valeur limites maximale pour les nitrates est 50 mg/L (NO_3^-) [27].

- **Norme américaine :**

L'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (USEPA) a fixé à 10 mg-N/L (équivalent à 45 mg/L de NO_3^-) la quantité de nitrates à ne pas dépasser dans l'eau de consommation [28].

- **Recommandation canadienne :**

Santé Canada a aussi fixé à 10 mg-N/L (équivalent à 45 mg/L de NO_3^-) la concentration maximale acceptable (CMA) de nitrates dans l'eau potable [4].

- **Norme de l'OMS :**

L'organisation mondiale de la santé a recommandé La valeur guide pour les nitrates est équivalent à 50 mg/L de NO_3^- comme valeur limite dans les eaux destinées à la consommation humaine [1].

- **Norme algérienne :**

La norme algérienne recommande une valeur maximale de 50 mg/L de nitrates dans les eaux de boisson [2].

Tableau 3. Normes algériennes pour la qualité des eaux de consommation [2].

Groupes de Paramètres	Paramètres	Unité	Valeur maximale	
			Eaux superficielles	Eaux souterraines
Paramètres Organoleptiques	Couleur	mg/l Echelle pt	200	20
	Odeur (taux de dilution à 25°)	-	20	3
Paramètres	Chlorures	mg/l Ci	600	500
	Concentration en ions	Unité pH	$\geq 6,5$ et ≤ 9	$\geq 6,5$ et ≤ 9

Physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	hydrogène (pH)			
	Conductivité	μS/cm à 20°C	2800	2800
	Demande biochimique en oxygène (DBO 5)	mg/l O ₂	7	≤ 3
	Demande chimique en oxygène (DCO)	mg/l O ₂	30	-
	Matières en suspension	mg/l	25	25
	Sulfates	mg/l SO ₄	400	400
	Taux de saturation en oxygène dissous	% O ₂	30	≥70
	Température	°C	25	25
	Ammonium	mg/l	4	0,5
	Baryum	mg/l	1	0,7
	Bore	mg/l	1	1
	Fer dissous	mg/l	1	0,3
	Fluor	mg/l	2	1,5
	Manganèse	mg/l	1	0,005
	Nitrates	mg/l NO ₃	50	50
Phosphore	mg/l	10	5	

	Arsenic	µg/l	100	10
	Cadmium	µg/l	5	5
	Chrome	µg/l	100	50
	Cuivre	mg/l	2	0,05
	Cyanures	µg/l	100	50
	Mercure	µg/l	10	6
	Plomb	µg/l	50	10
	Sélénium	µg/l	50	10
	Zinc	mg/l	5	5
	Hydrocarbures polycycliques Aromatiques	µg/l	1	0,2
	Hydrocarbures dissous	µg/l	1000	10
	Phénols	µg/l	2	0,5
	Agents de surface	mg/l	0,5	0,2
	Azote Kjeldhal	mg/l	3	1
	Pesticides	µg/l	1	0,5
Paramètres	Escherichia coli	n/100ml	20000	20
Microbiologiques	Entérocoques	n/100ml	10000	20
	Salmonelles	-	Absence dans 1000 ml	Absence dans 5000 ml

I.11. Conclusion

Les nitrates proviennent de la décomposition de matières végétales ou animales et d'engrais utilisés dans l'agriculture et les eaux usées domestiques et industrielles contenant des composés azotés solubles.

Nous avons vu dans ce chapitre les Caractéristiques et l'origine des nitrates et leurs effets Sur la Santé humaine, les plantes, les animaux et Sur les eaux naturelles.

Le nitrate est un minéral présent dans le sol et l'eau potable, ce qui entraîne des risques pour la santé et l'environnement. Par conséquent, ces dernières années, les réglementations environnementales pour l'eau potable sont devenues strictes dans de nombreux pays.

Chapitre II

Aspects théoriques de l'adsorption

II.1. Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1981 pour différencier une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [29].

L'adsorption est une technique de séparation, constitue une des méthodes de séparation les plus importantes, en particulier parmi les techniques employées dans le domaine de la production de l'eau potable. Différents produits naturels peuvent être utilisés comme adsorbants pour appliquer l'adsorption tels que les charbons actifs en poudre ou grain, ou les argiles acidifier.

Malgré les récents développements dans le domaine de traitement des eaux et les nouvelles technologies modernes qui sont apparus dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques des eaux.

II.2. Théorie de l'adsorption

II.2.1. Définition

L'adsorption est fixation et transfère le polluant d'une phase liquide, gaz ou solide vers la phase solide. Donc, L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou des solutés d'une phase liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé donc **adsorbant** et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé **adsorbat** [15].

II.2.2. Principe général de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz ou liquide (adsorbat). Ce phénomène est présenté dans la figure 2. L'adsorption d'une substance polluant est gouvernée par de multiples types d'interaction. Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique, faible et réversible. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbat à l'adsorbant. Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats [30].

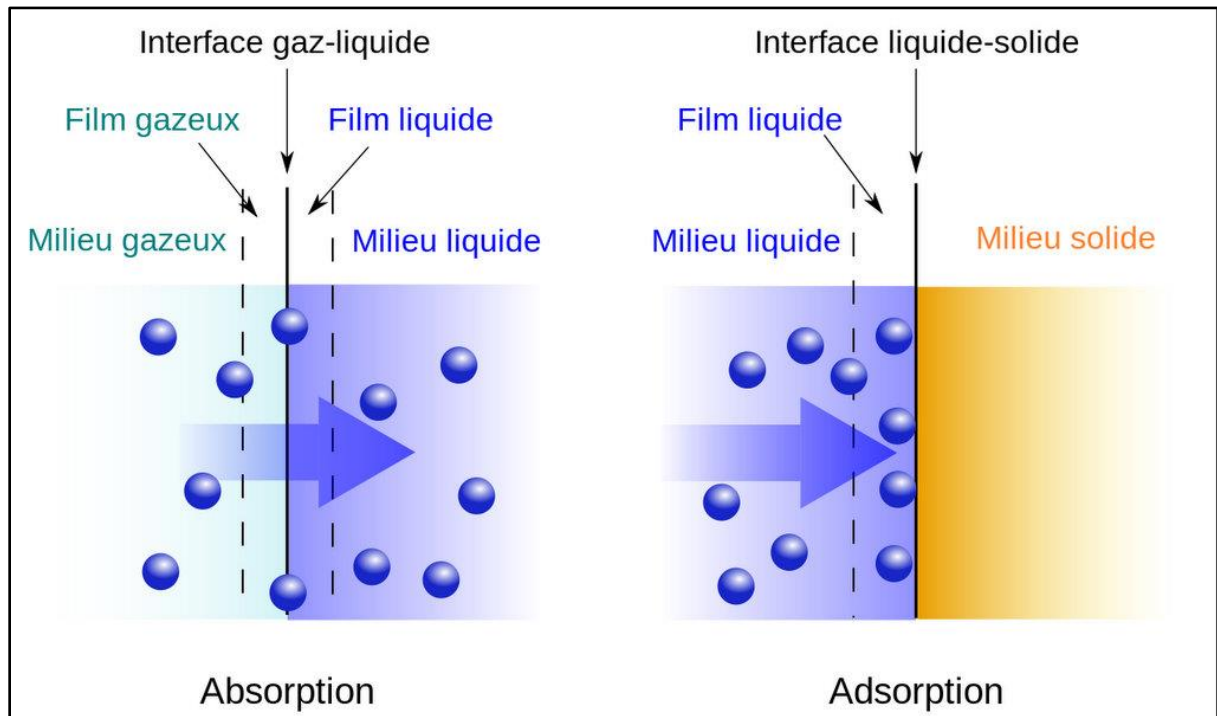


Figure 2. Schéma de l'adsorption [31].

II.2.3. Description de processus d'adsorption

Le processus d'adsorption peut se définir comme un processus physico-chimique sur la base duquel les solides poreux retiennent, ou plutôt adsorbent sur leur surface les molécules et groupes ioniques dissous dans l'eau avec laquelle ils sont mis en contact. La nature et la porosité de l'adsorbant et l'adsorbé sont donc des caractéristiques importantes. Les relations qui existent entre le mécanisme d'équilibration et la cinétique du processus qui est suivie, constituent le fondement théorique pour comprendre le déroulement et l'intensité du processus [32].

L'un des buts poursuivis par la recherche dans le domaine de l'adsorption est d'établir des équations permettant de décrire le processus d'adsorption. Les théories principales décrivant l'adsorption sur les solides sont : théorie de la couche monomoléculaire, théorie de la couche multimoléculaire et théorie de la condensation pelliculaire [33].

II.2.3.1. Théorie de la couche monomoléculaire

Cette théorie développée par Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbat) forme une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant. Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de l'adsorbat entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues [33].

II.2.3.2. Théorie de la couche multimoléculaire

La théorie proposée par Langmuir et Brunauer admet le dépôt successif de plusieurs niveaux de molécules qui forment une couche multimoléculaire. Cela s'explique par les attractions entre les molécules adsorbées, ainsi que par l'attraction exercée par la surface du solide au-delà de la première couche, donc la formation d'une couche multimoléculaire [33].

II.2.3.3. Théorie de la condensation pelliculaire

Cette théorie considère que l'adsorption résulte de la condensation des vapeurs d'une substance adsorbée suite à la diminution de la pression de saturation dans les pores et les capillaires du solide. Lorsque les adsorbants contiennent des pores de très petit diamètre, il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat [33].

II.2.4. Aspect quantitatif de l'adsorption

Conformément au caractère du processus d'adsorption en tant que processus de surface, il serait raisonnable d'exprimer l'absorption d'adsorbat par la concentration d'assurance de surface de l'adsorbant, Γ (en mol / m²), qui est donnée par l'équation suivante [34] :

$$\Gamma = n_a / A \quad (1)$$

Où :

n_a : la quantité adsorbée.

A : la surface de l'adsorbant zone.

En pratique la quantité adsorbée (q) liée à la masse est généralement utilisée à la place de la concentration de surface (Γ), étant donné que la surface (A) ne peut pas être déterminée aussi exactement que la masse d'adsorption, l'équation est suivante [34] :

$$q = n_a / m_a \quad (2)$$

Avec :

m_a : est la masse adsorbant.

La quantité de soluté (n_a) passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V (C_0 - C_e)$. Alors que la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est donnée par l'équation suivante [29] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Avec :

q_t : quantité adsorbée (mg.g^{-1}) ou (mol.g^{-1}).

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L^{-1}) ou (mol.L^{-1}).

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1}) ou (mol.L^{-1}).

II.3. Caractéristiques de l'adsorption

L'adsorption en traitement d'eau, est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules constituant les impuretés de l'eau à traiter, se fixent sur la surface solide selon divers processus [35]. Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux type d'adsorption : l'adsorption physique " physisorption " et l'adsorption chimique " chimisorption " [15].

II.3.1. Adsorption physique

II.3.1.1. Définitions

Adsorption physique (ou physisorption), est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est généralement facilement réversible [35].

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat comme dans Figure 3 [36].

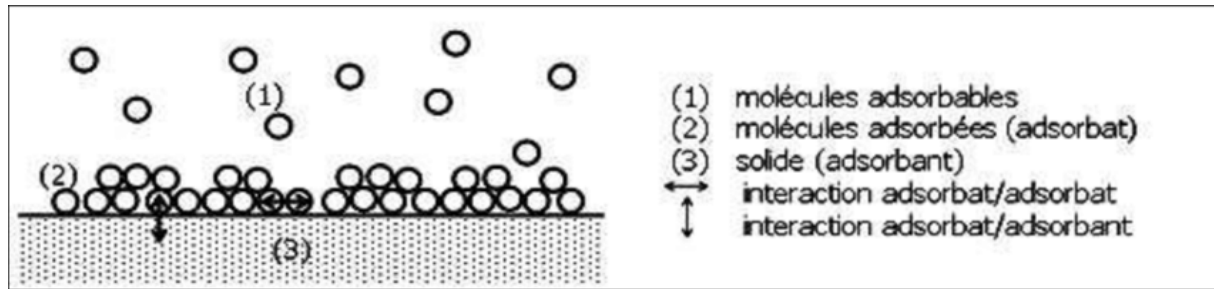


Figure 3. Schéma de l'adsorption physique [36].

II.3.1.2. Forces de la physisorption (interactions intermoléculaires)

Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles (inférieures à 100 kJ.mol^{-1}) [36]. Ces forces se divisent à 3 Type d'interaction entre molécules :

- **Interactions de Keesom** : interactions dipôle permanent-dipôle permanent, se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent [37].
- **Interaction de Debye** : Induction de type dipôle permanents-dipôle induit, existent entre une molécule neutre polaire et une molécule neutre non polaire [37].
- **Interaction de London** : l'interaction entre deux dipôles induits (interaction dipôle induit-dipôle induit), qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés [37], qui sont des forces de dispersion [38].

L'énergie de dispersion entre deux molécules peut être exprimée par l'expression [38].

$$E_d = -\frac{c}{r^6} \quad (4)$$

Avec :

r : distance entre les centres des atomes.

C : constante qui dépend de la polarisabilité dynamique des atomes.

Les énergies mises en jeu sont décroissantes dans le sens [39] : $E_{\text{Keesom}} > E_{\text{Debye}} > E_{\text{London}}$

II.3.1.3. Potentiels d'adsorption physique

L'adsorption physique est reposée sur le potentiel de pair $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par l'équation suivant [40] :

$$U(r) = - \int_{\infty}^r F(r) dx \quad (5)$$

Les forces mises en jeu se : les forces (énergies) de dispersion de London, forces de Keesom et forces d'induction de Debye, elles varient en $1/r^6$ [40].

Les forces d'interaction entre molécules ou atomes sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones, la relation est [40] :

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (6)$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ($1/r^6$), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ($1/r^{12}$) devenant important aux faibles distances. A titre d'exemple, dans le cas de l'interaction entre deux atomes d'Argon, la forme de ce potentiel est montrée sur la figure 4 [40] :

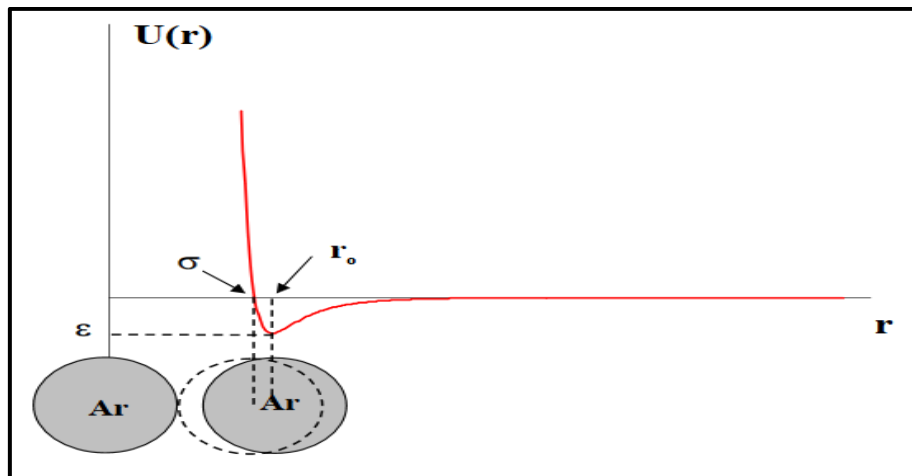


Figure 4. Potentiel de Lennard-Jones[40].

Les grandeurs ε , σ et r_0 étant des valeurs particulières, montrées sur la Figure 4 :

ε : Minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs ε_0).

σ : Distance de contact des molécules définie par $\sigma = \frac{r_0}{1.12}$.

r_0 : Distance intermoléculaire correspondant à ε (ou ε_0).

II.3.2. Adsorption chimique

Adsorption chimique (ou chimisorption), elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbé ; Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des liaisons ioniques ou covalentes. Elle est souvent irréversible ou difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique, c'est-à-dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée. Ce phénomène est illustré sur la figure 5 [35].

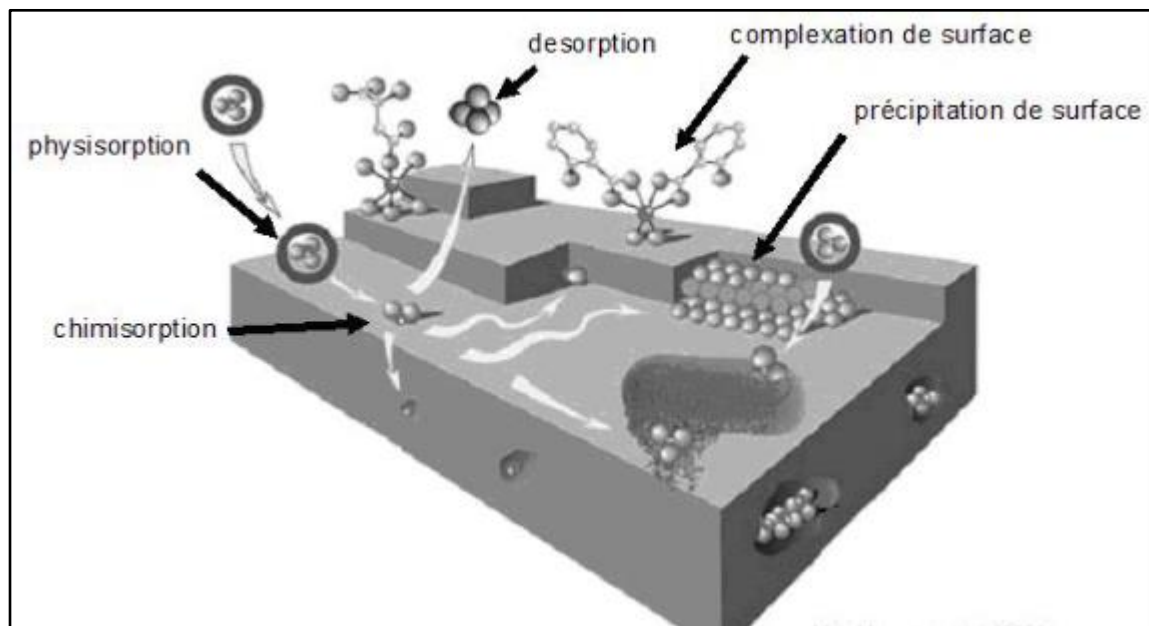


Figure 5. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide[35].

II.3.3. Les liaisons adsorbé-adsorbant

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister, les plus importantes sont [35] :

A - Liaison de London-Van Der Waals :

L'interaction attractive impliquée dans ce type de liaisons correspondent à des interactions dipolaires, et les surfaces solides. Il s'agit des interactions électrostatiques faible et sont de faible énergie de liaison, généralement comprises entre 4 et 8 kJ/mol [41].

B - Liaison ionique :

La liaison ionique résulte d'interactions électrostatiques entre ions de charges opposées [42]. Lorsque les charges du polluant et de l'adsorbant sont de même signe, des ions compensateurs de charge opposée, naturellement présents dans la solution, peuvent constituer des ponts ioniques entre les deux partenaires. Les énergies de liaison peuvent dépasser 200 kJ.mol^{-1} [41].

C - Liaisons hydrogène :

Ces liaisons électrostatiques s'établissent entre les atomes possédant un ou plusieurs doublets électroniques libres (essentiellement l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif (tel que N ou O). Elles peuvent se former soit avec les groupements chimiques de l'adsorbant, soit indirectement sur l'adsorbant par l'intermédiaire de molécules d'eau présentes en surface. Les énergies de liaison mises en jeu sont comprises entre 2 et 63 kJ.mol^{-1} [41].

D - Liaisons covalentes :

Ces liaisons chimiques résultent d'interactions interatomiques entre des sites spécifiques du polluant organique et des sites spécifiques de l'adsorbant. Les liaisons caractérisées par des énergies de liaison très élevées [41].

E – Interactions hydrophobes :

Il s'agit d'interactions physiques dues à la nature hydrophobe de certains polluants organiques, non ionisables, peu polaires et peu hydrosolubles. L'adsorption par liaison hydrophobe est un mécanisme de partition des molécules organiques entre la phase aqueuse et la phase solide [41].

II.3.4. Aspect énergétique de l'adsorption

L'énergie d'une molécule de soluté varie quand elle se rapproche de la surface pour atteindre un minimum à une certaine distance, près d'un site d'adsorption. Ce minimum est appelé d'énergie potentielle ou un puits de potentiel caractérisé par [43] :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (7)$$

Où :

ΔG : variation de l'énergie libre (l'énergie d'adsorption de Gibbs).

ΔH (j/kmol) : un terme enthalpique qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante.

ΔS (j/kmol) : un terme entropique qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

Pour la physisorption et la chimisorption, le caractère spontané du processus d'adsorption n'implique que l'énergie de Gibbs (enthalpie libre) soit $\Delta G < 0$ [39].

II.4. Étude du mécanisme d'adsorption

II.4.1. Étapes de l'adsorption

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus de diffusion, en particulier 4 phases peuvent être distinguées, donc le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure 6 fait intervenir les étapes suivantes [44] :

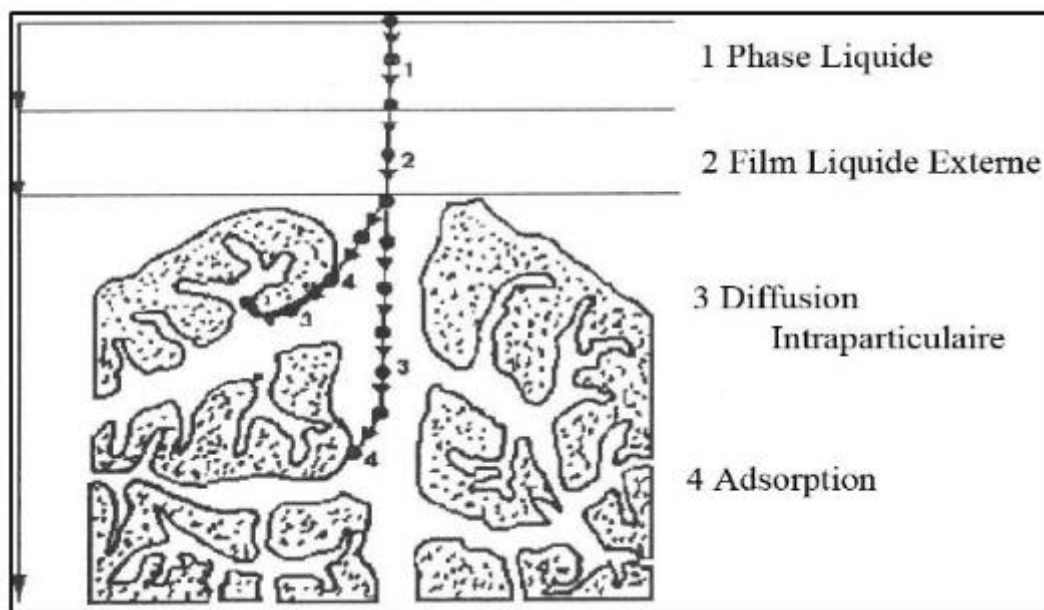


Figure 6. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [44].

- Etape 1 : Très rapide. Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- Etape 2 : Rapide. Transfert de la couche limite vers la surface absorbante (diffusion externe) ;

- Etape 3 : Lente. Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- Etape 4 : Très rapide. Adsorption dans un micropore [32] et Fixation, complexations ou précipitation des solutés [44].

Le phénomène de diffusion est souvent décrit par la combinaison des lois de Fick, par l'équation [45] :

$$1-(C_t/C_0) = 6/r_p(D_e t/\pi)^{(1/2)} \quad (8)$$

Avec :

C_t : La concentration en solution à l'instant t ,

C_0 : La concentration initiale en solution,

r_p : La dimension d'une particule de l'adsorbant,

$D_e t$: Coefficient de diffusion effective.

Le coefficient de vitesse de diffusion k' est :

$$k' = 6/r_p \cdot (D_e/\pi)^{(1/2)} \quad (9)$$

II.4.2. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes [44].

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans les opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption, présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il optimiser, pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [33].

II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, un certain nombre de

modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter [29] :

1. Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores) : la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre [29].

II.4.3.1. Model pseudo-premier ordre

Modèle réversible du premier ordre ou modèle de Lagergren, il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{eq} , et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. La sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit [43] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (10)$$

Avec :

$k_1(\text{min}^{-1})$: constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre.

$q_{eq}(\text{mg/g})$: Capacité d'adsorption à l'équilibre.

$q_t(\text{mg/g})$: Capacité d'adsorption à l'instant t .

$t(\text{min})$: le temps de contact.

Après L'intégration de l'équation (10) devient :

$$\text{Log}(q_{eq} - q_t) = \text{Log}q_{eq} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (11)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$\log (q_e - q_t) = f(t)$, avec $(-\frac{K_1}{2.303})$ est la pente de cette droite.

II.4.3.2. Model pseudo-second ordre

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [44]. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons entre une molécule d'adsorbant et d'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [43] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de l'équation (12) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t \quad (13)$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

q_{eq} : quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

$t/q_t = f(t)$, et $1/q_{eq}$ est la pente de cette droite.

II.5. Étude de l'équilibre d'adsorption

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires [15]. Alors, Le phénomène d'adsorption est un processus non stationnaire qui s'arrête au moment où s'établit un équilibre thermodynamique entre adsorbant et adsorbé. Cet équilibre est conditionné par la nature de deux phases, la pression partielle (ou concentration) de l'adsorbé et la température [46].

L'information sur l'équilibre d'adsorption est indispensable dans l'étude de la Cinétique d'adsorption comme pour l'analyse et la compréhension des résultats expérimentaux [47].

II.5.1. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide, q_e en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ou $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou unités dérivés) à la concentration en équilibre en

soluté dans la phase liquide ou gazeuse (C_e en mol.L⁻¹ ou kg.kg⁻¹ ou mg.L⁻¹ ou unités dérivées) [48].

La relation obtenue et appelée isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante. L'équation comme suivante [48] :

$$q_e = \left(\frac{V}{m}\right) \cdot (C_0 - C_e) + q_0 \quad (14)$$

Où :

V : volume de solution.

m : masse de solide adsorbant.

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

q_0 : concentration en soluté initialement présente sur le solide (généralement nul ou négligeable).

II.5.2. Principaux types des isothermes

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée. Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types isothermes [49]. Et Giles et Coll ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale, en classes quatre types isothermes [50].

A. Classification de Giles :

La forme de l'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et collaborateur en quatre types principaux illustrés dans la figure 7, nommées [44] :

- **Les isothermes de types S (Sigmoide)** : présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [50].
- **Les isothermes de type L (Langmuir)** : correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante [50].

- **Les isothermes de type H (haute affinité)** : est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide [50].
- **Les isothermes de type C (partition constante)** : est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [50].

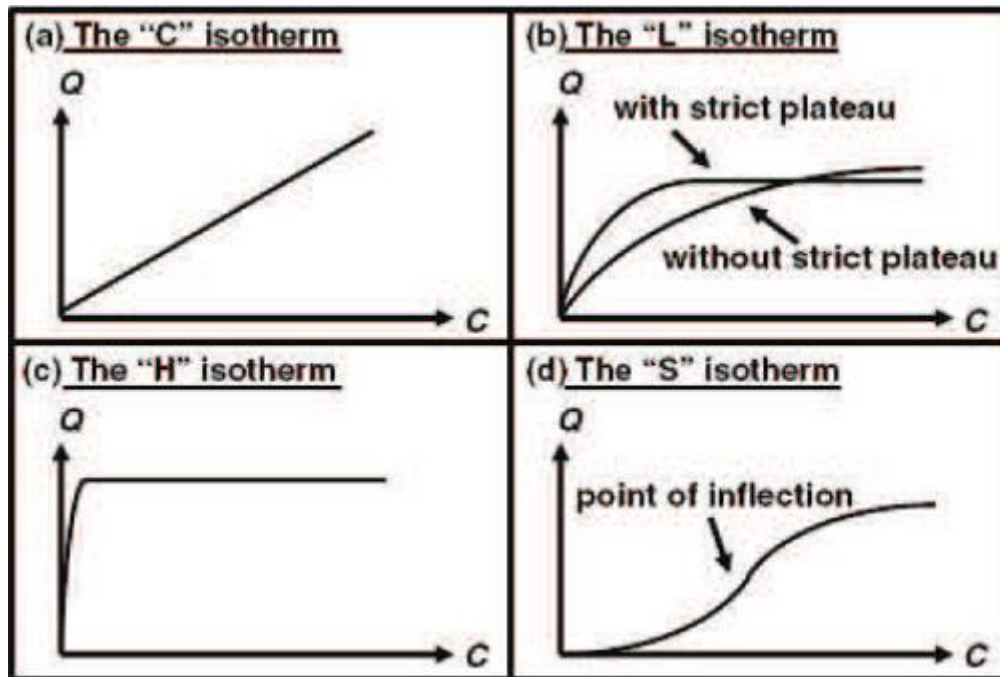


Figure 7. Les quatre types d'isothermes d'adsorption [50].

B. Classification de l'UIPAC :

Six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC, sur la figure 8. Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant [44].

- **L'isotherme de type I** : sont obtenues à l'adsorption sur des solides microporeux (diamètre < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbé et l'adsorbant [44].
- **L'isotherme de type II** : elle est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (dont le diamètre moyen est supérieur à 20 nm) ou macroporeux. Le remplissage de micropores de formation de la monocouche est suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe [44].

- **L'isotherme type III** : plus rare ment rencontré, dérive du précédent. Sont aussi obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [44].
- **L'isotherme type IV** : Ce type d'isothermes est obtenu avec les adsorbants mésoporeux ($2 \text{ nm} < \text{rayons de pores} < 50 \text{ nm}$). Il y a formation de monocouche et de multicouches [44].
- **Les isothermes de type V** : Elles sont obtenues les adsorbants méso poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats, les multicouches sont formées dès les basses pressions, sont caractérisées par de faibles interactions adsorbant-adsorbat [44].
- **Les isothermes de type VI** : sont présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme) [44].

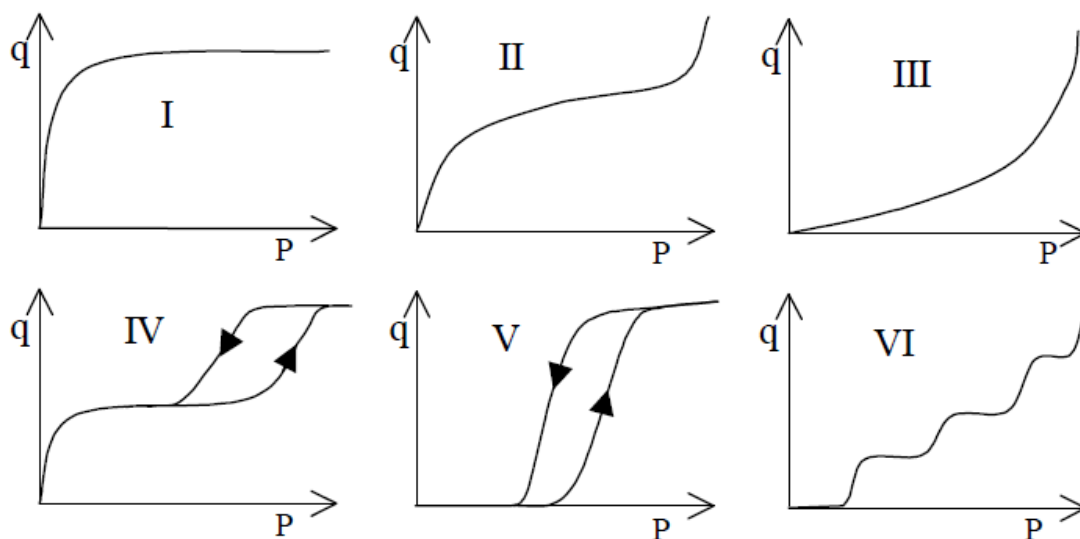


Figure 8. Isothermes de la classification IUPAC [47].

II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée par plusieurs modèles. Plusieurs modèles théoriques d'adsorption ont été développés pour décrire la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre [51]. De nombreuses modélisations sont utilisées, et sont été développés afin dans la littérature, où les modèles distingués sont comme suit [50] :

- **Les modèles à deux paramètres** (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich).
- **Les modèles à trois paramètres** (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Redlich-Peterson).

Les deux modèles **Langmuir** et **Freundlich** sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre l'isotherme de **Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T)** est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches [52].

II.5.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène (Figure 9) [51]. L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivant [52] :

- Chacun de sites d'adsorption peut adsorber une seule molécule,
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution,
- L'énergie d'adsorption est constante,
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par [29] :

$$q_e = q_m \frac{bc_e}{1+bc_e} \quad (15)$$

Où :

q_e : la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_m : est la capacité ultime d'adsorption (mg.g^{-1}).

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}).

b : est la constante d'équilibre d'adsorption (l.mg^{-1}), est souvent appelée k_L (la constante de Langmuir) ou encore L .

Des développements de l'équation (15) ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Les deux suivantes sont très couramment utilisées [50] :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot b} \times \frac{1}{C_e} \quad (16)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (17)$$

Avec :

m : la masse d'adsorbant (g).

$x = (C_0 - C_e)$: est la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/L).

Le modèle de l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par le rapport adimensionnel R_L comme un paramètre d'équilibre indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable que ($0 \leq R_L \leq 1$) [51] :

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (18)$$

Avec :

C_0 : est la concentration initiale du substrat.

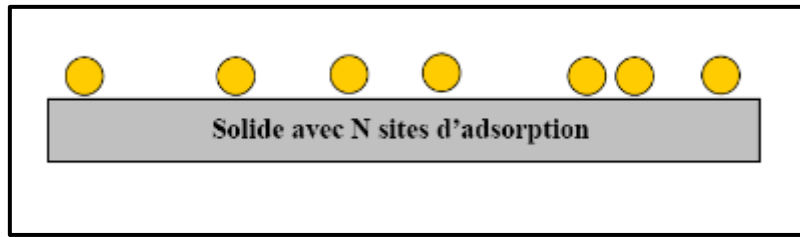


Figure 9. Adsorption monocouche approche de Langmuir[53].

II.5.3.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [52]. D'après la relation suivante [29] :

$$\frac{x}{m} = q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (19)$$

La forme la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e . L'isotherme de Freundlich est donnée sous la forme linéarisée suivante [50] :

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log} C_e \quad (20)$$

Avec :

K_f : est la constante de Freundlich qui est relative à la capacité de l'adsorbant (mg/g).

C_e : la concentration d'adsorbant à l'équilibre ; est souvent exprimé en mg.L^{-1} .

q_e : est souvent exprimé en mg.g^{-1} .

n_f : La constante (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

En Outre, n_f est une constante indiquant si l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n_f \leq 10$) [51].

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < n_f < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < n_f < 1$) ou faible ($n_f > 1$). La constante n_f est très souvent remplacé par $1/n_f$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n_f (ou $1/n_f$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [50].

II.5.4. Validation des isothermes (calcul des erreurs)

Pour évaluer l'adéquation des équations isothermes théoriques aux données expérimentales, différentes fonctions d'erreur ont été utilisées. Dont La racine de L'erreur quadratique moyenne résiduelle (The residual root mean square error) (**RMSE**), le test statistique du chi-carré (**X²**) et la somme des erreurs quadratiques (the sum of squares errors) (**SSE**) ont été utilisés. Ces erreurs peuvent être définies comme suit [54] :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n - P} \sum_{i=1}^n (q_{e(exp)} - q_{e(calc)})^2} \quad (21)$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e(exp)} - q_{e(calc)})^2}{q_{e(calc)}} \quad (22)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e(calc)} - q_{e(exp)})^2 \quad (23)$$

Où :

n : est le nombre d'observations dans l'expérimental isotherme.

p : est le nombre de paramètres dans le modèle isotherme,

$q_{e(exp)}$ (mg /g) : les valeurs expérimentales de la capacité de sorption en équilibre.

$q_{e(calc)}$ (mg /g) : les valeurs calculées de la capacité de sorption en équilibre.

Si la valeur RMSE est petite, l'ajustement de courbe est correct. Si les données du modèle sont similaires aux données expérimentales, X^2 sera un petit nombre ; S'ils sont différents, ce sera un grand nombre. L'SSE est également utilisé pour évaluer de l'ajustement [54].

II.6. Facteurs influençant sur l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer l'équilibre entre l'adsorbat et l'adsorbant comme la porosité, la polarité, la température, le pH et surface spécifique.

II.6.1. Surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la Surface spécifique de l'adsorbant. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant [29].

L'efficacité d'un adsorbant est liée au rapport surface/masse exprimé en (m^2/g). Cette surface est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité. L'aire spécifique d'un solide est généralement déterminée par la méthode BET. Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant (Figure 10). La surface microporeuse S_{mi} , représentée par les parois des micropores. Elle est reliée au volume du pore W_0 , et à la largeur du pore L par une simple relation géométrique suivant [55] :

$$S_{mi} = \frac{2 \times 10^3 W_0}{L} \quad (24)$$

Où :

S_{mi} : est la surface en m^2/g .

W_0 : est le volume du pore en cm^3/g .

L : la largeur des pores en nanomètres (nm). Parce qu'est très petite.

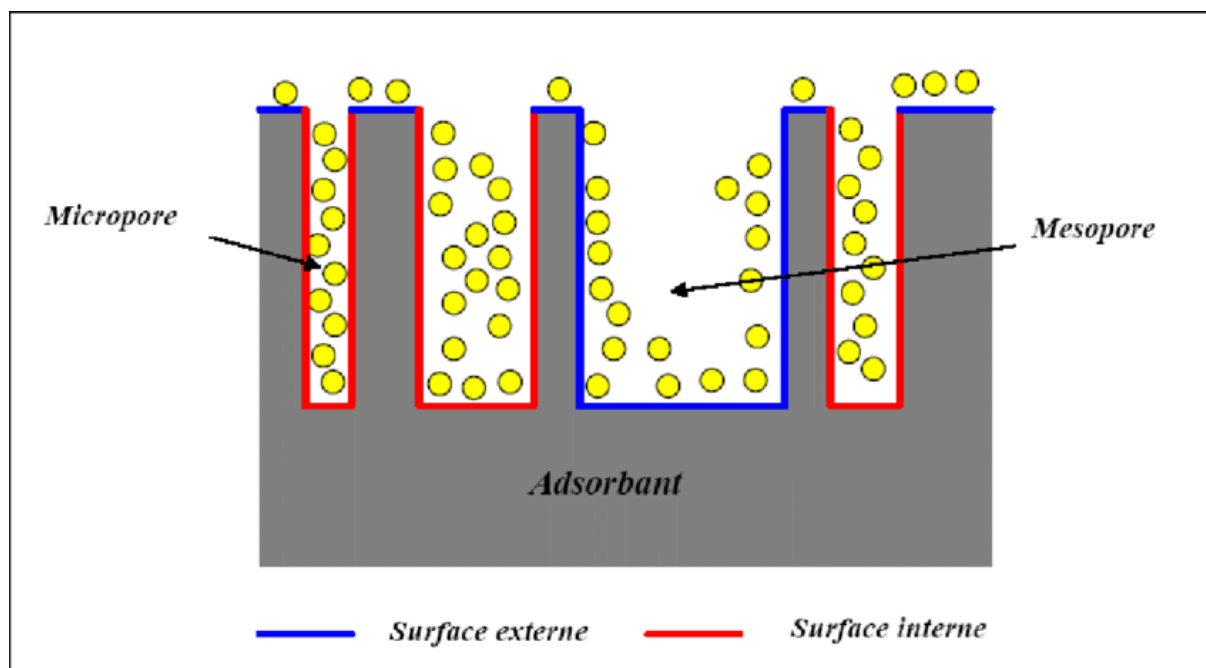


Figure 10. Représentation de la surface interne et externe d'un charbon. [55].

II.6.2. Porosité de l'adsorbant

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [29].

II.6.3. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. Les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent des substances non polaires (cas du charbon actif). Les adsorbants polaires (argiles, alumine, silice) adsorbent surtout les composés polaires [44].

II.6.4. Facteurs liés à l'adsorbat

Le transfert lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption, en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. La capacité d'adsorption d'une substance adsorbante est en fonction de la concentration, elle dépend de [56] :

- La solubilité est inversement proportionnelle à la capacité d'adsorption.
- La structure de la molécule influence sa capacité d'adsorption. Plus une molécule se rapproche d'une structure symétrique ou coplanaire, plus elle sera adsorbable.

- L'augmentation de la masse moléculaire accroît la capacité d'adsorption. Cependant, si elle devient trop grosse, elle n'a plus accès aux micropores.

II.6.5. Autres facteurs

A. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [29].

L'effet de la température est lié au type d'adsorption, l'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la valeur de la température dans le cas d'une chimisorption, pour une physisorption l'adsorption est favorable à basses température [57].

L'augmentation de la température entraîne la diminution de la capacité d'adsorption [56].

B. pH

Le PH a parfois des effets non négligeables sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique à l'adsorption de substances acides [29].

C. Compétition entre les molécules

La présence de plusieurs molécules dans une solution va induire une compétition entre celles-ci. En eau naturelle, la compétition est importante entre les micropolluants et la matière organique naturelle. Par conséquent, leur concentration respective désavantage les micropolluants présents dans l'eau. De plus, la matière organique occupe les macropores (plus de 50 nm de diamètre) d'adsorbant du fait de leur grande taille. Cette position entraîne la diminution du nombre de sites d'adsorptions accessibles aux plus petites molécules [56].

II.7. Application de l'adsorption en phase liquide

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir [57] :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voir une toxicité.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La décoloration des liquides.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.

II.8. Conclusion

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ajoute à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi.

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à comprendre la théorie de l'adsorption, mécanismes et le principe de ce phénomène. Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et un processus intervenant lors de la fixation de molécules d'adsorbat (gaz ou liquide) sur une surface solide (adsorbant), et de différencier entre la physisorption et la chimisorption.

Nous conclure que :

- De processus d'adsorption d'un soluté sur un solide poreux a lieu selon quatre différentes étapes.
- Les modèles cinétiques d'adsorption sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant.
- Le phénomène l'adsorption est influencé par de nombreux facteurs ; Les facteurs liés à l'adsorbat, Porosité de l'adsorbant, le pH, la Température et la Compétition entre les molécules (Les facteurs extérieurs).

Chapitre III

Le charbon actif et bentonite

III .1. Introduction

L'argile et le charbon actif joue un rôle important dans le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques.

A ce chapitre Nous allons présenter des données générales sur le charbon actif et la bentonite.

Le charbon actif peut être produit à partir de nombreux matériaux organique végétale contenant du carbone. On utilise la houille, le bois, la noix de coco, ou le lignite... [58]. Chimiquement, le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Ce charbon à la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact [59].

Le mot Argile est cependant plus récent, il vient du grec Argilos dérivé d'Argos qui vent dire blanc. Les argiles est « il s'agit d'un corps minéral caractérisé spécifiquement par la nature, le nombre et l'arrangement mutuel des atomes dont sa molécule physique se compose » [29].

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [60].

L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de 2 μm) [61].

III.1.1. Utilisation des argiles dans le domaine de traitement des eaux

Les argiles présentent un intérêt technique considérable et sont utilisées dans différents domaines à savoir : matières premières dans la céramique, les boues de forage, comme adsorbant d'origine minérale dans l'épuration des eaux polluées par les déchets nocifs qui peuvent être métalliques ou organiques [62].

Les bentonites comme l'argile ont la propriété d'adsorber certains cations et anions à leurs surfaces et de la maintenir à un état échangeable. Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes...etc.) [60].

L'argile peut être utilisée comme adsorbants les colorants présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires [63].

III.1.2. Structure des matériaux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Leur structure de feuillets est composée de deux types de couches, **octaédrique** et **tétraédrique** [61].

- **La couche tétraédrique** : est formée par un atome central, en principe le silicium (Si^{+4}), entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure 11). L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å.
- **La couche octaédrique** : est formée par un atome central, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (Figure 12). L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å.

L'organisation structurale des **phyllosilicates** se base sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages tétraédriques O^{-2} et octaédriques (O^{-2} et OH^-). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position **octaédrique** ou **tétraédrique**. L'empilement de plusieurs couches résulte un cristal (Figure 13) [29].

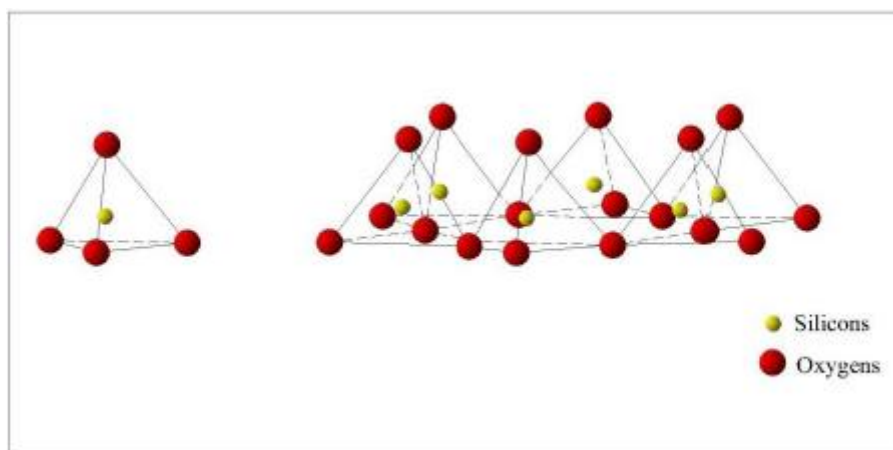


Figure 11. Éléments structuraux de couche tétraédrique [29].

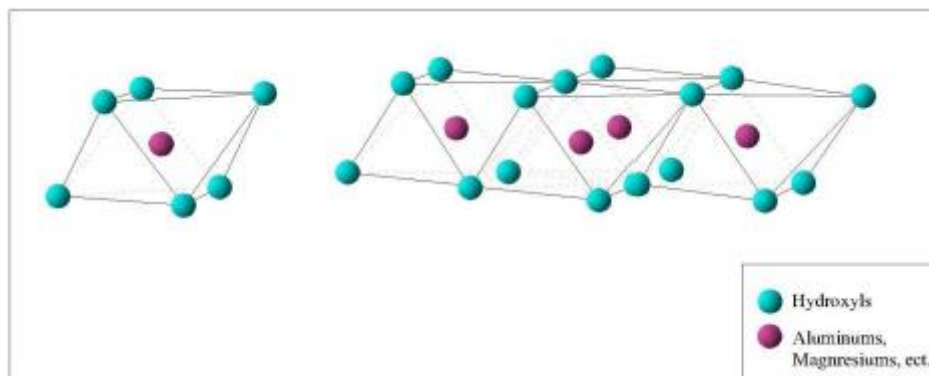


Figure 12. Eléments structuraux de couche octaédrique [29].

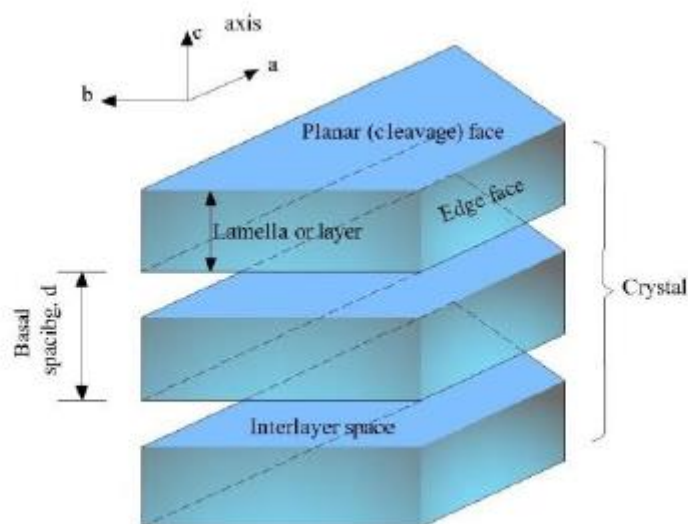


Figure 13. Structure générale des phyllosilicates[29].

III.1.3. Classification d'argiles

Les travaux de l'Association Internationale pour l'étude des argiles (l'AIREA) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants [15] :

- Type de feuillets 2 :1 ou 1 :1.
- Charge globale de feuillets.
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La classification classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [29] :

- Les Minéraux à 7 Å, de type 1 :1 ou de T : O : le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.
- Les Minéraux à 10 Å, de type T:O:T ou de 2 :1 : le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique.
- Les Minéraux à 14 Å : le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires.
- Les Minéraux Interstratifiés : ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux autres groupes d'argiles. L'épaisseur du feuillet est variable.

Les valeurs de la charge permanente du feuillet ont servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates. Elles sont indiquées dans le tableau 4 [29].

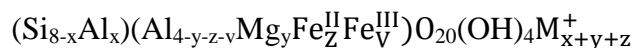
Tableau 4. Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2 :1.

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1 :1	0	Kaolinite $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Antigorite $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$		Berthierines $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{2+}_{6-x}\text{M}^{3+x})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	$\neq 0$	Pyrophyllite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	Talc $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
		Smectites	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite $(\text{Si}_8)(\text{Al}_4-y\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_y^+$ Beidellite	Hectorite $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \text{M}_y^+$ Saponite $(\text{Si}_8-$

2 : 1		$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+)$	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{M}_x^+$
	1.2	Illites	Vermiculites
	à	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}^{2+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}^{x+y}$	$(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}^{3+}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4, \text{K}^{x+y}$
	1.8	Micas	
	2	Muscovite	Phlogopite
		$(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{K}^+_2$	$(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{K}^+_2$
	4	Margarite	Clintonite
		$(\text{Si}_6\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{Ca}^{2+}_2$	$(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2, \text{Ca}^{2+}_2$

III.1.4. Les montmorillonites

Les montmorillonites (Figure 14) sont des smectites Dioctaédriques (des phyllosilicates 2 : 1) dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges positives compensé par l'addition d'une couche cationique (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , NH_4^+) en position interfoliaire. La formule générale d'une maille de montmorillonite s'écrit [64] :



Où :

M^+ : représente les cations interfoliaires.

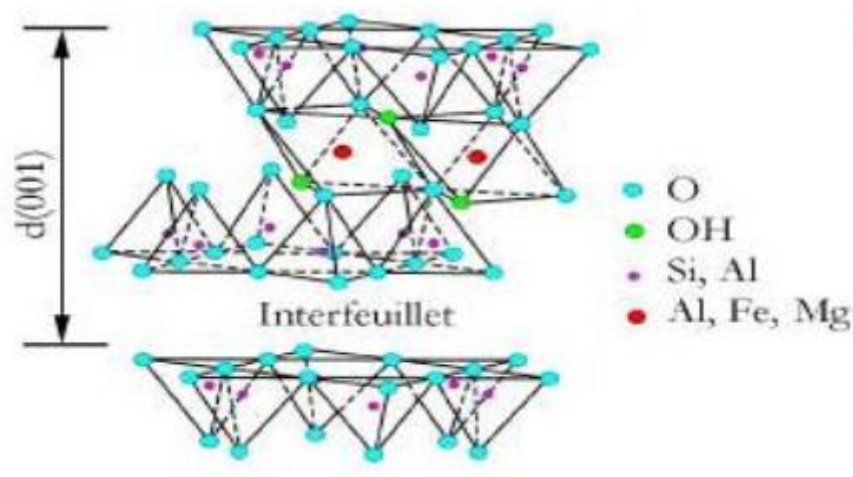
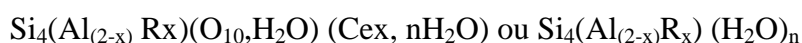


Figure 14. Structure des montmorillonites. [65].

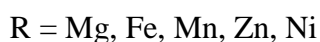
La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite. On distingue 2 types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules polluantes, sont : Bentonites naturelles et Bentonites activées.

III.1.4.1. Bentonites naturelles

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de Montmorillonite (plus de 75% de montmorillonite). Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute [52] :



Avec :



En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe deux types de bentonites naturelles [52] :

- **Les bentonites sodiques** : où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- **Les bentonites calciques** : où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

III.1.4.2. Bentonites activées

D'améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite naturelle, des bentonites calciques sont souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées. ; On obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [52].

III.1.5. Propriétés physico-chimiques des argiles

Les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Du fait de leurs propriétés physico-chimique. Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, Hydratation et gonflement sont liées étroitement à leur structure atomique, leur composition chimique, morphologie et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent [66].

III.1.5.1. Hydratation et gonflement

Les argiles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface des particules sont neutralisées par des ions. Les argiles fixent l'eau par adsorption à leur surface et augmentent de volume par gonflement [52].

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. L'eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Les smectites et les minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. Les minéraux gonflants ont une structure en feuillet à 1nm. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 0,25 ou 0,52 nm d'épaisseur se développe [62].

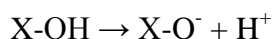
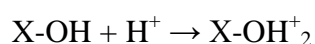
Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement charge, plus le gonflement de l'argile sera important, on trouve deux modes de gonflement (Gonflement inter foliaire et Gonflement inter particulaire) qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation [15].

III.1.5.2. Capacité d'échange cationique

A cause de leur structure particulière les argiles ont une bonne capacité d'échange. Les argiles ont la capacité de fixer de façon réversible des cations en solution, la capacité d'échange cationique correspond au nombre des charges négatives susceptibles de fixer des cations dans les interfoliaire. Elle s'exprime en centi-mol.kg⁻¹ ou en milliéquivalents (még) pour 100g de produit [67].

Dans les argiles cationiques la présence de substitutions isomorphiques CEC interne, et d'autre CEC externe [15] :

- a- **La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne)** : La plus fréquente est substitution de Al³⁺ par Mg²⁺, Fe²⁺ dans la couche octaédrique, des substitutions de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche tétraédrique sont également possibles, dans certains type d'argile. La distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faible.
- b- **Les phénomènes de bordure (CEC externe)** : Il existe un premier type de sites réactionnels pour les minéraux argileux : ce sont les sites silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH), en bordure des feuillets argileux, qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du PH de la solution. Ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon des deux réactions suivantes :



III.1.5.3. Surface spécifique

La Surface spécifique des argiles c'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en m²/g ou cm²/g d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés [67] :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique

apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Les deux types de surfaces (la surface totale et la surface externe) qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en mesure toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide ; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale [67].

Le tableau 5 suivant donne les valeurs de la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.

Tableau 5. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (CEC) de quelques minéraux argileux [60] :

Minéral argileux	Surface interne ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface externe ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface totale ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C.E.C (m éq /100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

III.2. Utilisation du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux

Le charbon actif est utilisé par principal adsorbant. Il est obtenu à partir de matières organiques carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain [60].

- ✓ **Charbon actif en poudre (CAP)** : Le charbon actif en poudre (Figure 15) prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm . Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau [58]. Il est une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [68].



Figure 15. Charbon actif en poudre [68].

- ✓ **Charbon actif en grain (CAG)** : La forme du CAG (Figure 16) est irrégulière et sa taille est comprise entre 0,2 – 5 mm, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il est majoritairement utilisé pour l'élimination des micro polluants organiques et de la matière organique des eaux, mais il est également appliqué au traitement des gaz [58].



Figure 16. Charbon actif en grain [68].

D'après [60] Les charbons actifs sont utilisés dans :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif éliminés les composés organiques comme les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles, Le but du charbon actif dans ce cas est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

III.2.1. Origine du charbon

Le charbon actif est produits produit à partir de matière organique végétale riche en carbone comme bois, écorce, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, houille, tourbe, lignit Ou encore résidus pétroliers. En France, le charbon végétal se fabriquait à partir du bouleau, chêne, pin, ou saule. Il existe également des charbons d'origine animale faits à partir d'os d'animaux broyés [59].

III.2.2. Procédé de fabrication du charbon actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matériaux sont transformés des procédés de traitement physico-chimiques pour produire des charbons actifs (CA) au moyen de deux étapes : La carbonisation et L'activation [69].

III.2.2.1. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées où les espèces autres que le carbone sont éliminées [69].

La carbonisation (la pyrolyse) est le processus à sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles (liquides et gazeuse) [60]. Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [70].

Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant. Le rendement de la carbonisation est donné par [70] :

$$\text{rendment (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - (\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}})}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (25)$$

III.2.2.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse de matériaux carbonés en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide (adsorbant) et les molécules adsorbées [68].

La réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation ou taux d'activation appelé « burn-off » donné par [70] :

$$\text{Burn - off (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (26)$$

Le taux d'activation « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation [70].

Deux méthodes d'activation ont été utilisées, l'activation physique et l'activation chimique.

- A. L'activation physique :** permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence de l'air (un gaz faiblement oxydant), de vapeur d'eau, de CO₂ [68].
- B. L'activation chimique :** Est consisté à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse de charbon activé [68].

III.2.3. Propriétés du charbon actif

D'après précédente, les conditions de l'imprégnation et la carbonisation sont des facteurs importants dans la détermination des propriétés du charbon actif résultant [69].

Une surface de charbon actif a une structure chimique et une structure physique. La capacité d'adsorption des charbons actifs est déterminée par leur structure physique ou poreuse mais est fortement influencée par la structure chimique [71].

III.2.3.1. Propriétés texturales

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des polycycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène) (Figure 17). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon [69].

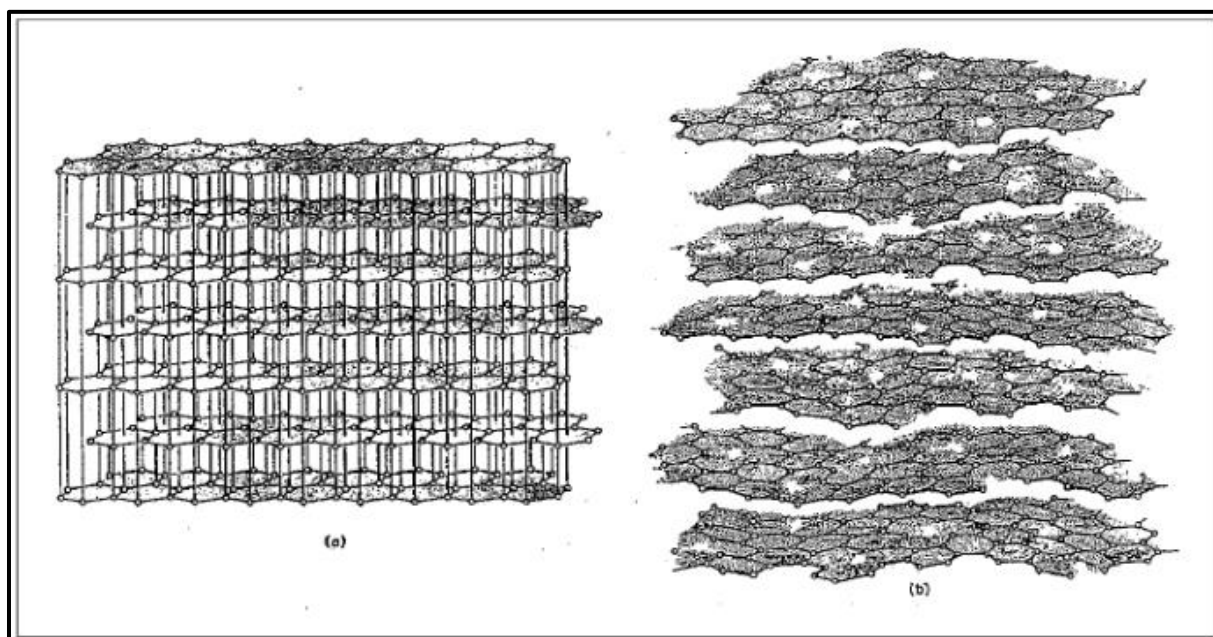


Figure 17. La structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b) [69].

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Les pores sont distinguer généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique la (Figure 18) Il s'agit les trois catégories [60] :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å et largeur supérieure à 50 nm. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ils influencent faiblement à la capacité d'adsorption [60].
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å (2 nm et 50 nm). Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) montrent ils influencer moyennement la capacité d'adsorption [60].

- **Micropores** : constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (< 2 nm) correspond à la taille des molécules simples leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption [60].

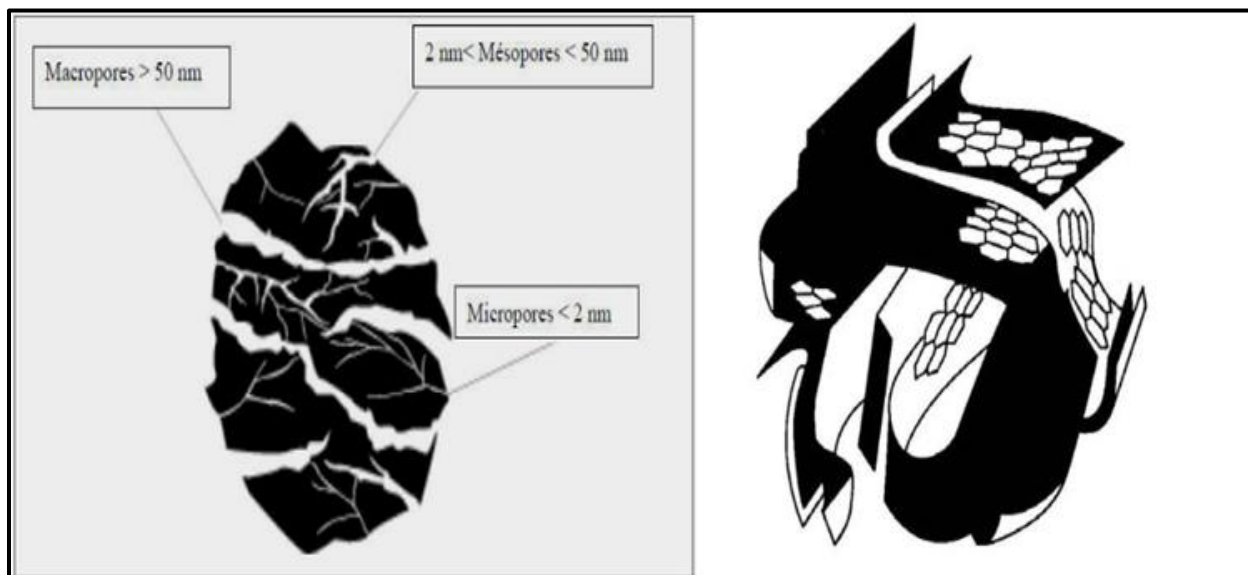


Figure 18. Structure poreuse de charbon actif. [69], [72].

III.2.3.2. Propriétés chimiques

La présence de la nature chimique hétérogène du charbon actif (CA) est principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons d'hydrogène. Ces fonctions oxydées peuvent être acides, basiques, ou neutres [69].

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph''), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'') [73].

Les groupements d'acides de surface (carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones), sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif (Figure 19) [68].

Les sites basiques (certains éthers et carbonyles) sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Ces derniers représentent les feuillets polyaromatiques constituant la structure du charbon actif (Figure 19) [73].

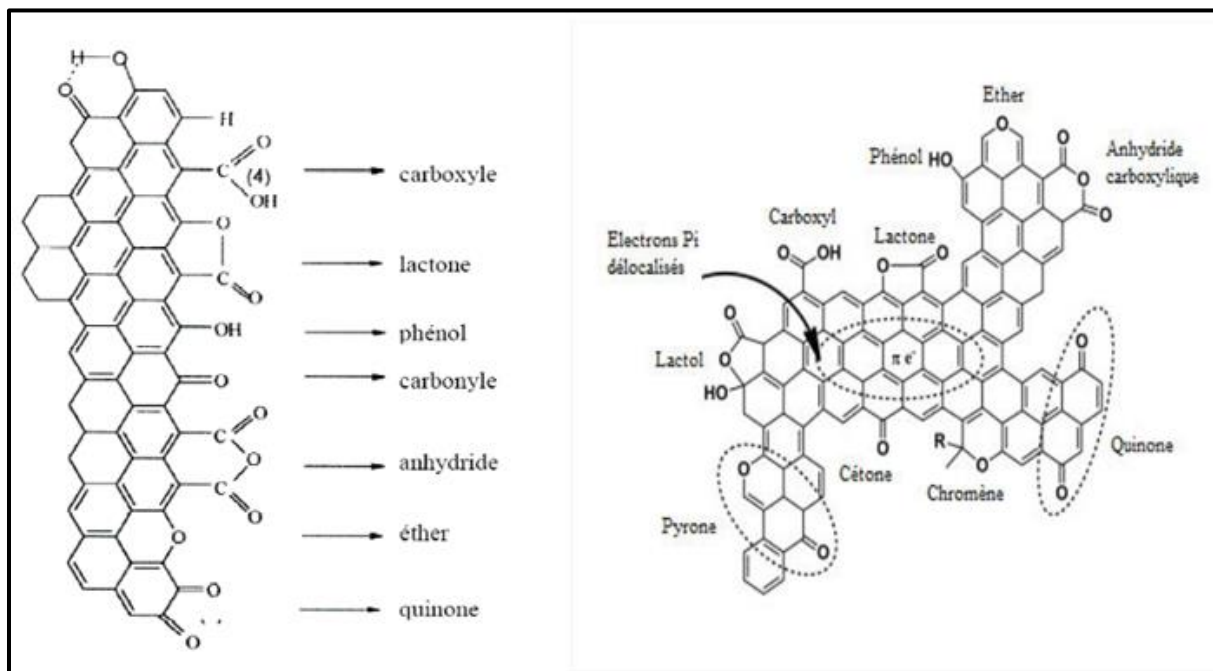


Figure 19. Les groupements et Fonctionnalités de surface du charbon actif (CA) [68], [73].

III.2.4. Régénération du charbon actif

Lorsqu'il est utilisé le CA en d'adsorbant, il se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il important le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. Il existe différentes nombre de techniques de régénération du charbon actif :

Régénération thermique, Régénération à la vapeur d'eau, Régénération chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou biologique [68].

III.2.5. Conclusion

Le but de ce chapitre est de présenter des données générales sur le charbon actif et la bentonite, comme des matériaux adsorbants dans le domaine du traitement des eaux.

L'ensemble des conclusions qu'on a pu tirer sont :

Les minéraux argileux partis de la famille des phyllosilicates. Leur structure de feuillets est composée de deux types de couches, octaédrique et tétraédrique.

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption. La montmorillonite est le constituant principal de la bentonite (plus de 75% de montmorillonite). Les montmorillonites sont des smectites.

Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre, soit sous forme de grain, La préparation du charbon se fait en deux étapes principales carbonisation et d'activation. La structure physique et la composition chimique du charbon actif donnent la capacité d'absorber, donc le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif.

Partie

Expérimentale

Chapitre IV

Matériels et Méthodes

IV.1. Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude.

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu de préparation de solution aqueuse de polluant testé pour les nitrates et des différents réactifs utilisés, et décrire également les caractéristiques des matériaux adsorbants utilisés (charbon actif en poudre, et la bentonite de Mostaganem à l'état brut et acidifiée) sur la base des caractéristiques fournies par les fournisseurs ayant réalisé des analyses de diffraction des rayons X (DRX) et infrarouges (IR). Et nous donnerons un décrire les méthodes de dosage et le mode opératoire des essais d'adsorption.

IV.2. La préparation de Solution mère des nitrates

Une seule solution mère des nitrates à 50 mg/L d'eau distillé a été préparé, en utilisant de potassium (KNO_3) avec une masse molaire 101 g /mole. Cette solution a été utilisée pour les essais d'adsorption.

o Eau distillée

L'eau distillée utilisé dans ce travail posse d'un pH stable à ≈ 7 , Conductivité électrique entre 2 et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

IV.3. Dosage des nitrates

▪ Méthode au salicylate de sodium

Les dosages colorimétriques sont perturbés par la présence de matières en suspension dans l'eau. Il est donc préférable de filtrer les échantillons d'eau avant les mesures, si possible sur entonnoir de Büchner avec un filtre en microfibres de verre.

▪ Matériel

- Colorimètre (Spectrophotomètre en UV).
- Le cas échéant, fiole de filtration de Büchner branchée sur une trompe à vide.

▪ Liste des produits

- Nitrate de potassium (KNO_3)

- Salicylate de sodium
- Chloroforme
- Hydroxyde de sodium en pastilles (NaOH)
- Acide sulfurique
- Tartrate double de sodium et de potassium (sel de Seignette)
- Eau distillée
- Acide chlorhydrique à 5%

▪ **Préparations des dosages**

Pour éviter toute contamination, il est recommandé de rincer la verrerie et les pipettes à l'acide chlorhydrique à 5 % puis à l'eau distillée.

• **Solution stock de nitrate de potassium (50 mg.L⁻¹ d'ions nitrates)**

Dissoudre 0,0815 g de nitrate de potassium anhydre dans 990 mL d'eau distillée, ajouter 1 mL de chloroforme (conservateur) et compléter à 1 litre avec de l'eau distillée.

• **Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium**

Dissoudre progressivement 40 g de soude et 6 g de tartrate double de sodium et de potassium dans 100 mL d'eau distillée.

• **Solution de salicylate de sodium à 0,5 % (à préparer extemporanément)**

Dissoudre 0,5 g de salicylate de sodium dans 100 mL d'eau distillée.

▪ **Etablissement du droit étalon**

1. Dans une série de flacons de 60 mL, introduire successivement :

Numéro des flacons	T	I	II	III	IV	V
Solution stock de nitrate de potassium à 50 mg.L ⁻¹ d'ions nitrates (mL)	0	2	4	6	8	10
Eau distillée (mL)	10	8	6	4	2	0

Solution de salicylate de sodium (mL)	1	1	1	1	1	1
Concentration en ions nitrates en mg.L ⁻¹	0	10	20	30	40	50

2. Evaporer chaque flacon à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °C (ne pas surchauffer, ni chauffer trop longtemps).
3. Laisser refroidir.
4. Reprendre le résidu par 2 mL d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes.
5. Ajouter 15 mL d'eau distillée puis 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.
6. Mesurer l'absorbance de chaque échantillon au colorimètre (Spectrophotomètre en UV) (longueur d'onde : 415 nm) et construire le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates ($A = f[\text{nitrates}]$).



Photo 1. Spectrophotomètre UV utilisé pour le dosage des nitrates.

La courbe d'étalonnage a été établie par mesure de l'absorbance d'une série des solutions étalons de nitrates (de 0 à 50 mg/L) en eau distillée.

Le Tableau 6 et la Figure 20 présentent de la courbe d'étalonnage.

Tableau 6. Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates en eau distillée

NO₃⁻ (mg/L)	0	10	20	30	40	50
Absorbance à 415 nm	0,2	0,5750	1,1203	1,4742	2,2760	2,6362

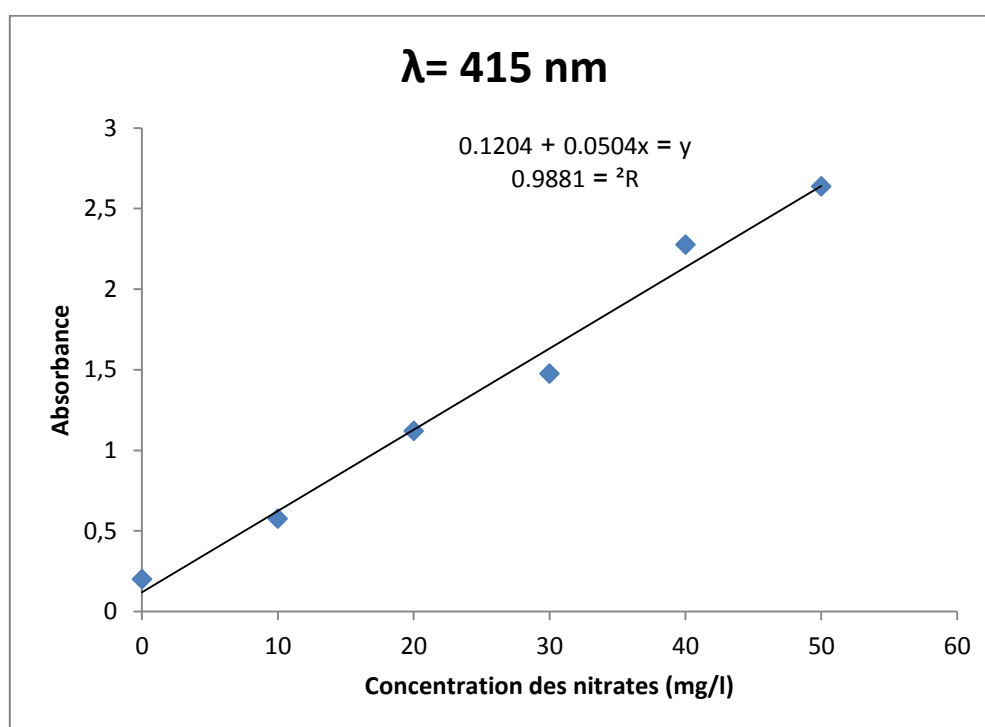


Figure 20. Exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage des nitrates en UV en eau distillée (A = f [nitrates]).

Après lecture de l'absorbance des échantillons à analyser, la concentration résiduelle des nitrates dans les solutions étudiées est calculée à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage Celle correspond à la relation suivante :

$$\text{Absorbance} = a \cdot [\text{NO}_3^-] \text{ (mg/L)} + b \quad (26)$$

▪ **Dosage dans l'échantillon**

1. Introduire 10 mL d'eau à analyser dans un récipient de 60 mL.
2. Ajouter 50 µL de solution d'hydroxyde de sodium de 2 N.
3. Ajouter 1 mL de solution de salicylate de sodium.

4. Evaporer chaque flacon à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °C.
5. Laisser refroidir.
6. Ajouter 2 mL d'acide sulfurique. Attendre 10 minutes.
7. Ajouter 15 mL d'eau distillée puis 15 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune.
8. Mesurer l'absorbance de chaque échantillon au colorimètre (longueur d'onde = 415 nm).

IV.4. Caractéristiques des adsorbants testés

IV.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)

C'est un charbon actif commercialisé ayant une surface spécifique égale à 658 m²/g et une granulométrie de 20 µm.

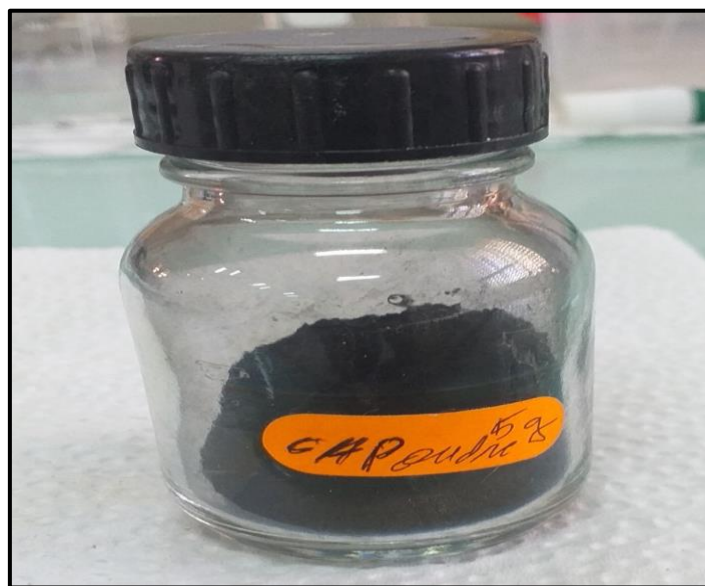


Photo 2. Le charbon actif en poudre.

IV.4.2. Bentonite de Mostaganem

L'argile utilisée dans nos travaux est de la bentonite calcique prélevée dans une zone Matarba adjacente à la plage de sidi Majdoub, nord de la ville de Mostaganem.



Photo 3. Un échantillon l'argile brut avant et après le brouillage et tamisage.

Nous avons testé l'argile à l'état brut et activé avec de l'acide chlorhydrique HCl.

L'activation de la bentonite, nous avons mélangé 10 g d'argile avec 100 mL une solution d'acide chlorhydrique HCl (10 %) puis agité pendant 3 heures.

Après l'agitation le mélange est lavé plusieurs fois à l'eau distillé et filtré sous vide dans le but d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. Le filtrat obtenu est mis dans une étuve à 40 C° pendant 48 heures, puis il est broyé et conservé à l'abri de l'humidité.

IV.5. Techniques d'analyse des adsorbants testés

IV.5.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'étude, sans contact, utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une matrice solide [74]. Cette la technique utilisée pour identifie la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces étudiées [75]. Elle permet de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite [74].

La figure 21 représente le schéma du principe de fonctionnement de cette technique. Le faisceau de rayons X de longueur d'onde λ de 1.5406\AA , arrive sur l'échantillon solide réduit en poudre très fine et sera diffracté par des plans (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} selon la loi de Bragg [75]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (28)$$

Où :

λ : Longueur d'onde (en nm).

θ : Angle du rayonnement incident et réfléchi (en °). La range de l'angle 2θ est compris entre 2 et 90°.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire des plans (hkl) (en Å).

hkl : Indices de Miller, désignent la direction considérée dans le cristal.

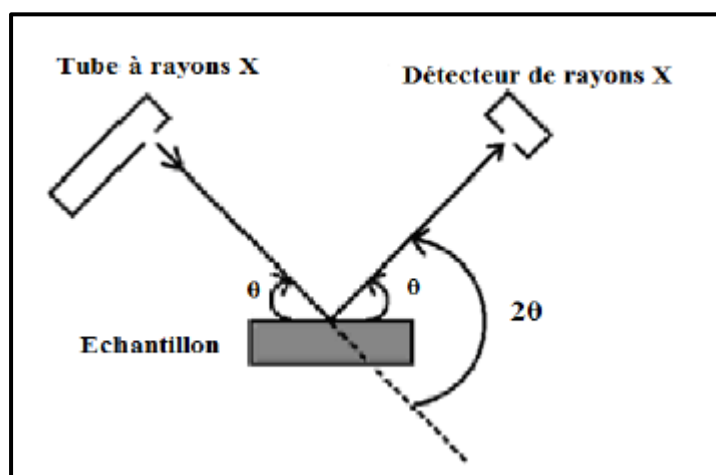


Figure 21. Schéma de principe de la diffraction des rayons X [74].



Photo 4. L'appareil de diffraction de rayon X.

IV.5.1.1. Les Résultats de l'analyse DRX

a) Bentonite de Mostaganem

Le diagramme de diffraction des rayons X de la bentonite brute est montré sur la figure 22 suivante :

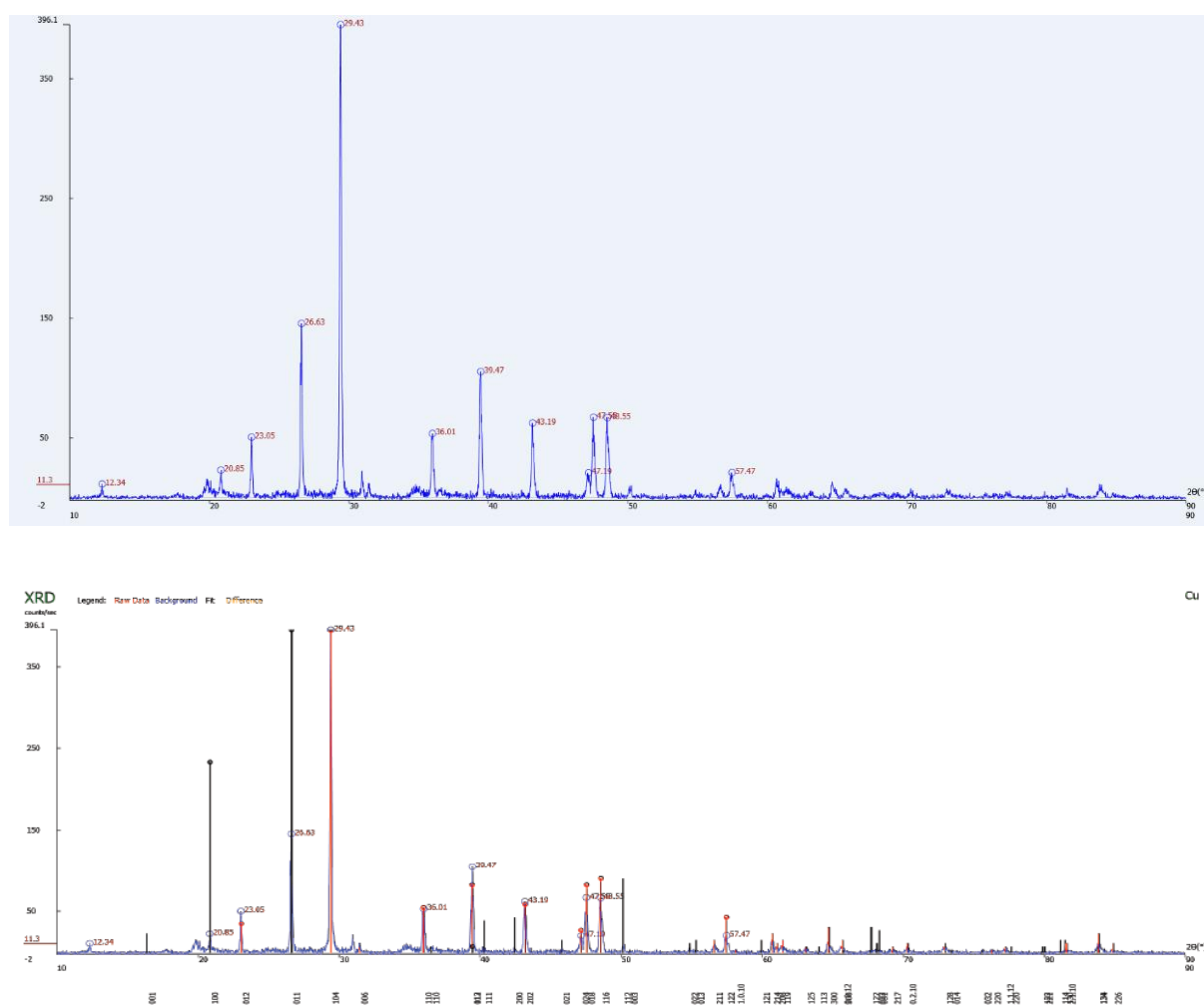


Figure 22. Diffractogramme DRX de la bentonite brute.

Du diffractogramme de bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants : Kaolinite, Illite, Quartz, Dolomite, et Calcite. Les phases cristallines majeures contenues dans cette bentonite brute sont composées des minéraux : Kaolinite et Illite.

Nous avons observé également d'autres réflexions indiquant la présence des minéraux non argileux comme des impuretés.

Dans le tableau 7 et 8, nous consignons les différentes valeurs des espaces inter-foliaires la distances (d_{hkl}) et l'angle 2θ de pics d'intensités variables des minéraux :

Tableau 7. L'angle de diffraction et Distance inter-réticulaire des phases argileuses.

	Kaolinite				Illite	
2θ (°)	12.34	16.5	20.85	23.05	30.9	31.7
d (Å)	7.167	5.368	4.257	3.855	2.892	2.820

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement du Quartz, Calcite et Dolomite (tableau 8).

Tableau 8. L'angle de diffraction et distances inter-réticulaire des impuretés.

	2θ (°)	d (Å)
Quartz	26.63	3.345
	29.43	3.033
	36.04	2.490
	39.47	2.251
	40.01	2.225
	42.5	2.125
	43.19	2.093
	46.01	1.971
	50.02	1.822
	54.06	1.695
	55.09	1.666
	60.5	1.529
Calcite	31.7	2.820
	36.01	2.492
	47.19	1.924
	47.35	1.918
	48.55	1.874
	56.2	1.635
	57.47	1.602

Dolomite	39.47	2.281
	42.5	2.125
	50.02	1.822
	60.5	1.529

IV.5.2. Spectrométrie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique qui dépend de l'absorption ou de la réflexion du rayonnement électromagnétique par l'échantillon, de sorte que cette technique renseigne sur les propriétés des structures puisque la fréquence de vibration du cation et de l'oxygène dépend de la masse du cation et des formes la liaison positive de l'oxygène [76].

Et le paramètre rétinien les informations obtenues à partir des spectres sont de deux types :

Qualitatives : est représentée par les longueurs positives auxquelles l'échantillon est absorbé.

Quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption [76].

Le graphe représentant l'intensité est transmis en fonction de la fréquence sous la forme du spectre d'absorption infrarouge du matériau étudié.

Nous avons effectué les analyses infrarouges sur un spectrophotomètre avec une plage comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Pour l'analyse de l'échantillon, nous avons broyé 1 % masse du produit en KBr puis pressé les pastilles sous une pression de 10 tonnes par 2 cm pour obtenir des pastilles translucides portées sur sa surface de produit puis les avons placées dans le spectrophotomètre infrarouge [76].



Photo 5. L'appareil spectrophotomètre infrarouge IR.

IV.5.2.1. Résultats de l'analyse IR

a) Charbon actif en poudre

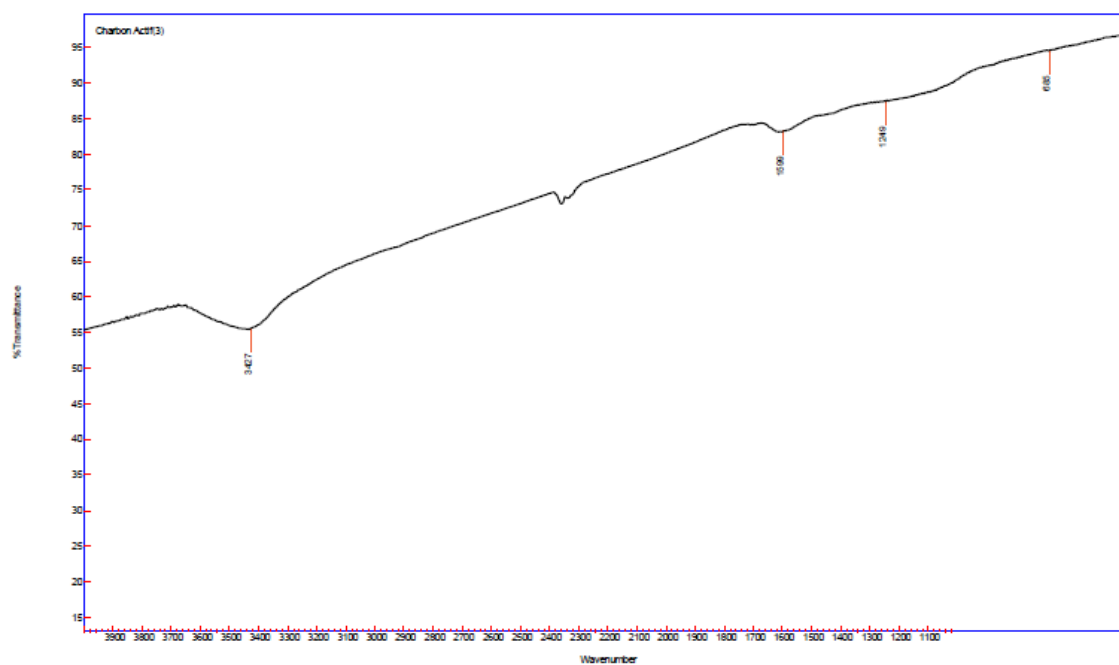


Figure 23. Le spectre IR de charbon actif en poudre.

Le spectres IR du charbon actif en poudre est donné sur la figure 23 :

- La bandes de 3427 cm^{-1} représentent les vibrations d'étirement O-H de l'acide carboxylique [77].
- La bande de vibration observée à 1599 cm^{-1} indique la présence des groupes carboxyliques (attribuée sur la liaison C=O) [78].
- La bande située à 1249 cm^{-1} indique des liaisons C-O (ph-O) [78].
- La bande située à 685 cm^{-1} montrer la présence de groupes C-H.

b) Bentonite de Mostaganem

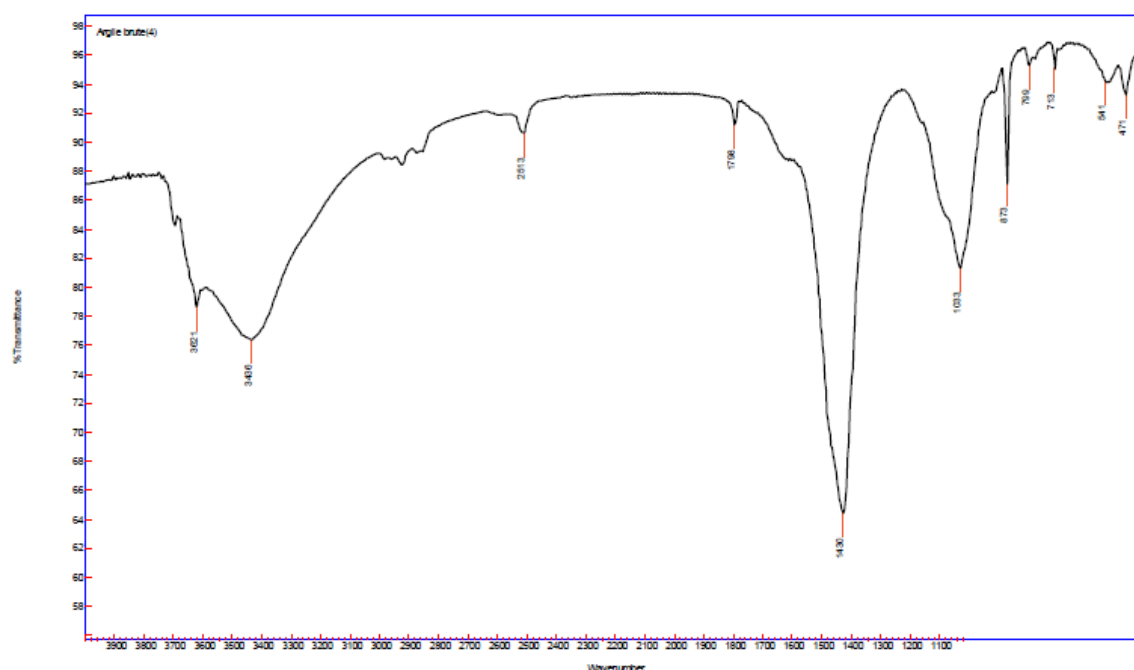


Figure 24. Le spectre IR de bentonite brute.

Les bandes du spectre IR de la bentonite brute (la figure 24) sont :

- Des bandes situées à 3621 et 3436 cm^{-1} qui sont attribuées aux d'élongation des liaisons hydroxyles O-H.
- La bande 2513 cm^{-1} qui correspond à la bande de vibration de L'oxydohydrile OH^- dans l'ion bicarbonate HCO_3^- .
- 1798 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux.
- La bande 1430 , 873 et 713 cm^{-1} caractéristiques du radical carbonate CO_3^{2-} .

- Une bande située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1033 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande 799 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation de la liaison des couples Al-O et Si-O hors les plans attribués à l'impureté de silice et de Quartz.
- Les bandes centrées à 541 et 471 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Al-OH-Al et Si-O-Al.

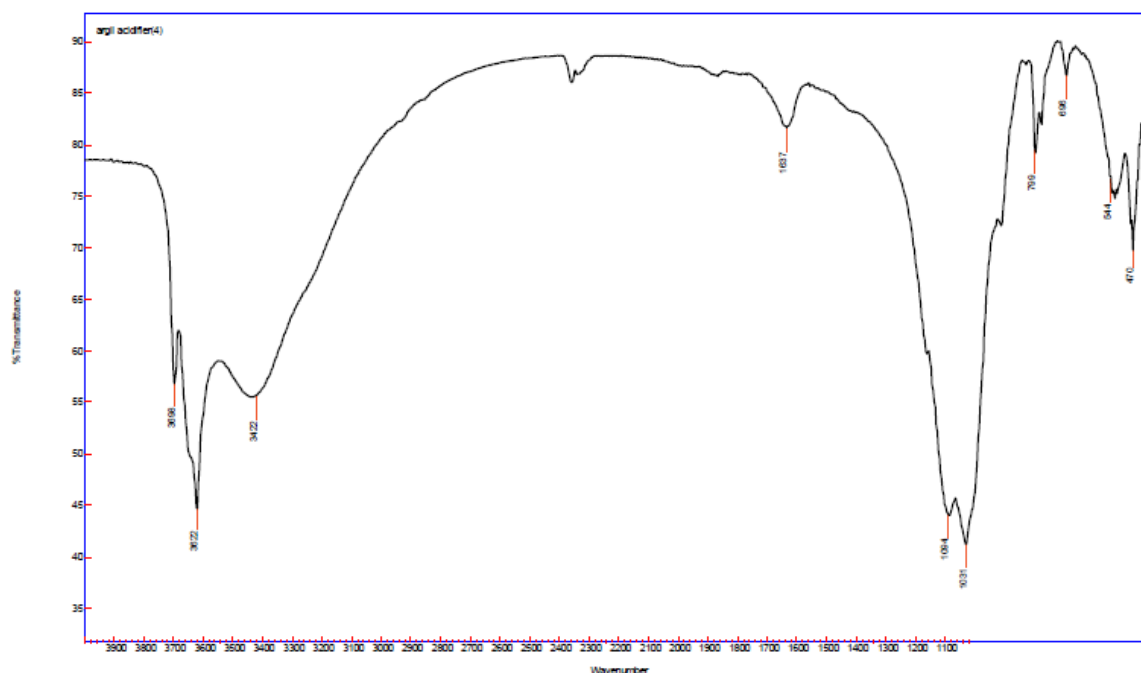


Figure 25. Le spectre IR de bentonite activée.

Les bandes des spectres IR de la bentonite acidifiée par l'acide hydrochlorique (HCl) (la figure 25) sont :

- Des bandes situées aux alentours de 3698, 3622 et 3422 cm^{-1} qui sont attribuées aux d'élongation des liaisons hydroxyles O-H.
- La bande 1637 cm^{-1} attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux.
- La bande la plus intense et la plus large située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1031 et 1094 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- La bande 799 cm^{-1} attribué à la vibration d'élongation de la liaison Al-O-Si.
- Les bandes centrées à 696, 544 et 470 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformations des liaisons Al-OH-Al et Si-O-Al.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons présentés les caractéristiques des produits et appareils utilisés dans cette étude. Nous avons présenté une description de la préparation de solution mère des nitrates et expliqué les méthodes de dosage suivies, les principales caractéristiques des adsorbants utilisés (charbon actif en poudre, la bentonite brute et acidifiée) avec les résultats des techniques d'analyses de ces matériaux (DRX et IR).

Chapitre V

Résultats et Discussions

V.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'élimination des nitrates en solutions synthétiques de l'eau distillée par adsorption en utilisant un charbon actif en poudre (CAP) et la bentonite brute (Bb) et acidifiée (Ba), et la détermination de l'effet des différents paramètres réactionnels sur la rétention de ce polluant (temps d'agitation, pH de du milieu, la masse de l'adsorbant, concentration en polluant). Les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre étudiant la cinétique d'adsorption, et l'équilibre d'adsorption par isotherme de Langmuir et isotherme de Freundlich seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

V.2. Adsorption des nitrates sur CAP

Dans cette partie du travail, nous allons donner les résultats des essais d'adsorption des nitrates sur le charbon actif en poudre. Nos essais ont porté sur de solution synthétique en eau distillée.

V.2.1. Étude cinétique

V.2.1.1. Effet de temps d'agitation

Nous avons suivi la teneur résiduelle et la quantité des nitrates adsorbée durant 6 heures de contact (adsorbant-adsorbat). La concentration initiale des nitrates (C_0) a été fixée à 50 mg /L dans l'eau distillée. La dose de l'adsorbant introduite CAP est égale à 0,5 g dans un volume 500 mL de solution, les essais de l'étude cinétique ont été étudiés sans ajustement du pH pour le milieu (pH = 6,31). L'échantillonnage est effectué dans une première période après un temps de contact de 15, 30, 45, 60 minutes, puis le prélèvement est effectué chaque 30 minutes jusqu'à 120 minutes, et chaque 1 heure jusqu'à la fin du temps de contact. Le suivi de la quantité des nitrates adsorbée au cours du temps a permis de construire la courbe de la cinétique. Le résultat obtenu à l'issue de cette expérience, représente sur la figure 26.

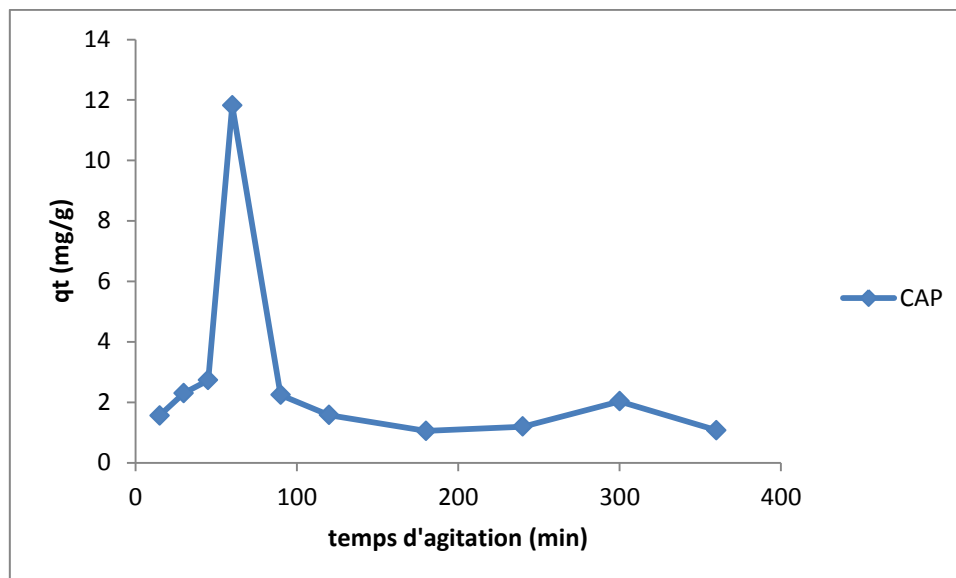


Figure 26. Évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction de temps (CAP).

Suivant la courbe obtenue, nous pouvons constater que le processus d'adsorption des ions nitrates par le charbon actif se déroule en deux étapes distinctes :

Au cours de la première étape, nous remarquons une augmentation de la quantité des nitrates adsorbée q_t (mg/g) avec le temps d'agitation jusqu' à une valeur maximale. L'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbé est 1 heure de contact, ceci correspondrait à un minimum de la teneur en nitrates résiduels.

A travers ce résultat, la quantité adsorbée q_t atteint son maximum après 1 heure (11,821 mg/g) et correspondrait la teneur des nitrates résiduels (38,178 mg/L).

Au cours de la deuxième étape, la cinétique a montré une diminution de l'efficacité d'adsorption indiquant ainsi un relargage des ions nitrates par les molécules d'adsorbant. Cette réversibilité du mécanisme d'adsorption pourrait être liée à la nature des interactions entre les ions nitrates et les molécules du charbon actif.

L'adsorption des anions nitrates par le charbon actif peut s'expliquer par la nature physique des interactions adsorbé-adsorbant, la saturation des sites d'adsorption et la qualité physique et chimique de l'eau testée.

Le tableau 9 Le tableau montre la quantité maximale adsorbée des nitrates ainsi que le temps d'équilibre.

Tableau 9. Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur CAP.

Eau distillée, CAP	NO ₃ ⁻ initiale (mg/L)	NO ₃ ⁻ résiduelle (mg/L)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
	50	38,178	11,821	1 heure

V.2.1.2. Analyse de la courbe cinétique

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire le transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates sur le charbon actif poudre ont été analysées suivant deux modèles cinétiques (Model de pseudo-premier ordre, Model de pseudo-second ordre).

V.2.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre

Model de pseudo-premier ordre est donné par la relation suivante :

$$\text{Log}(q_{eq} - q_t) = \text{Log}q_{eq} - \frac{K_1}{2.303} t$$

La courbe de l'ajustement de donnée de la cinétique d'adsorption des nitrates sur le CAP par ce modèle est présente sur la figure 27. Le tableau 8 récapitule les paramètres calculés en appliquant ce modèle.

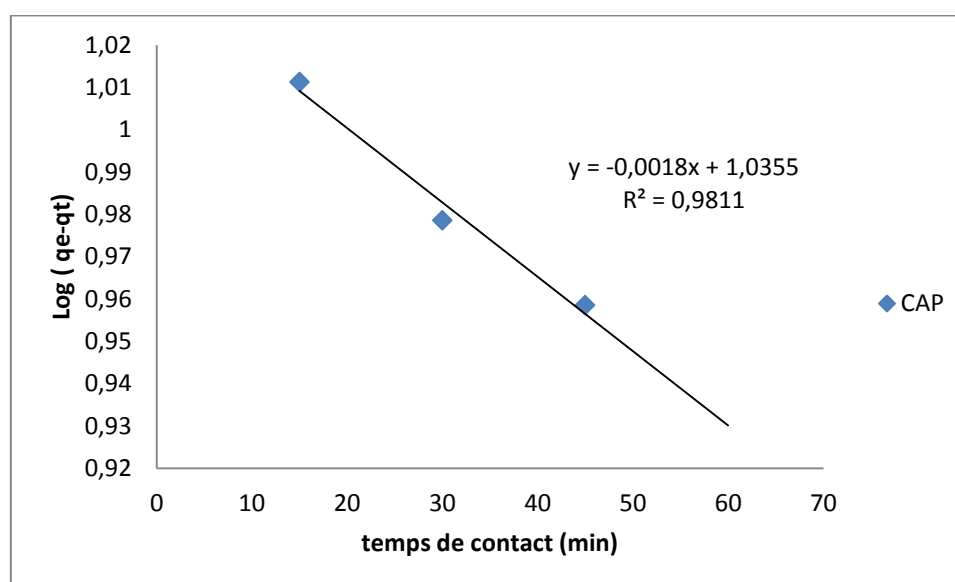


Figure 27. Linéarisation du modèle cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

Les résultats de la figure 27 montrent une bonne linéarité de courbe d'ajustement avec de bon coefficient de corrélation, nous avons constaté qu'il ne y pas à une grande différence entre les données expérimentales et les données calculés par ce modèle (tableau 10). Cela indique que le modèle de pseudo-premier ordre s'adapte aux valeurs expérimentales des essais d'adsorption des nitrates en utilisant le CAP.

Tableau 10. Les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

	Paramètres	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique pseudo-premier ordre		
			K ₁ (min ⁻¹)	qe cal (mg/g)	R ²
Eau distillée, C ₀ = 50 mg/L, CAP		11,821	0,00417	10,851	0,9811

V.2.1.2.2. Model de pseudo-second ordre

Model de pseudo-second ordre est donné par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} t$$

La validité de l'équation de pseudo-second ordre est testée en traçant t/q_t en fonction du temps es courbe de l'ajustement linéaire des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par ce modèle sont représentées par la figure 28 et les valeurs de constantes calculées sont regroupées dans le tableau 9.

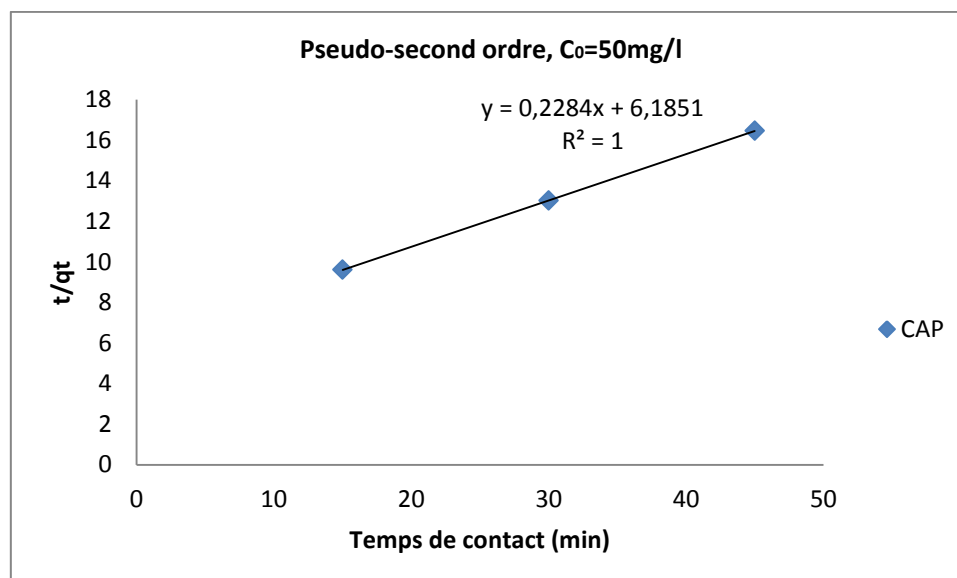


Figure 28. Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

La ligne droite de la figure 28 indique que les données de la cinétique suivent parfaitement la variation linéaire exprimée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre. Et de bon coefficient de corrélation qui est égale 1. Néanmoins, et nous ne constatons pas concordance entre la valeur de la quantité expérimentale et celle calculée en utilisant le modèle de pseudo-second ordre (tableau 11). Cela indique que le modèle de pseudo-second ordre ne s'adapte pas aux valeurs expérimentales des essais d'adsorption des nitrates en utilisant le CAP.

Tableau 11. Les paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

	Paramètres	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique pseudo-second ordre		
			K ₂ (g/min. mg)	qe cal (mg/g)	R ²
Eau distillée, C ₀ = 50 mg/L, CAP		11,821	0,00843	4.378	1

V.2.1.3. L'influence de masse de charbon actif

La masse de l'adsorbant c'est l'un des paramètres qui influe sur l'adsorption, pour ça on doit chercher la masse optimale qui donne un bon d'adsorption.

L'effet de masse de CAP sur l'adsorption des nitrates a été étudié en variant la masse introduite. On a varié la quantité CAP utilisée de 0,005 jusqu'à 0,5 g dans 10 mL de solution de 50 mg/L en nitrates. Le mélange est agité pendant 1 heure. Ce temps correspond au temps d'équilibre obtenu. Le résultat obtenu à l'essai de cette partie expérience représentée sur la figure 29.

La figure 29 montrent l'effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité des nitrates adsorbée q_e (mg/g) et sur le pourcentage d'élimination des nitrates en eau distillée.

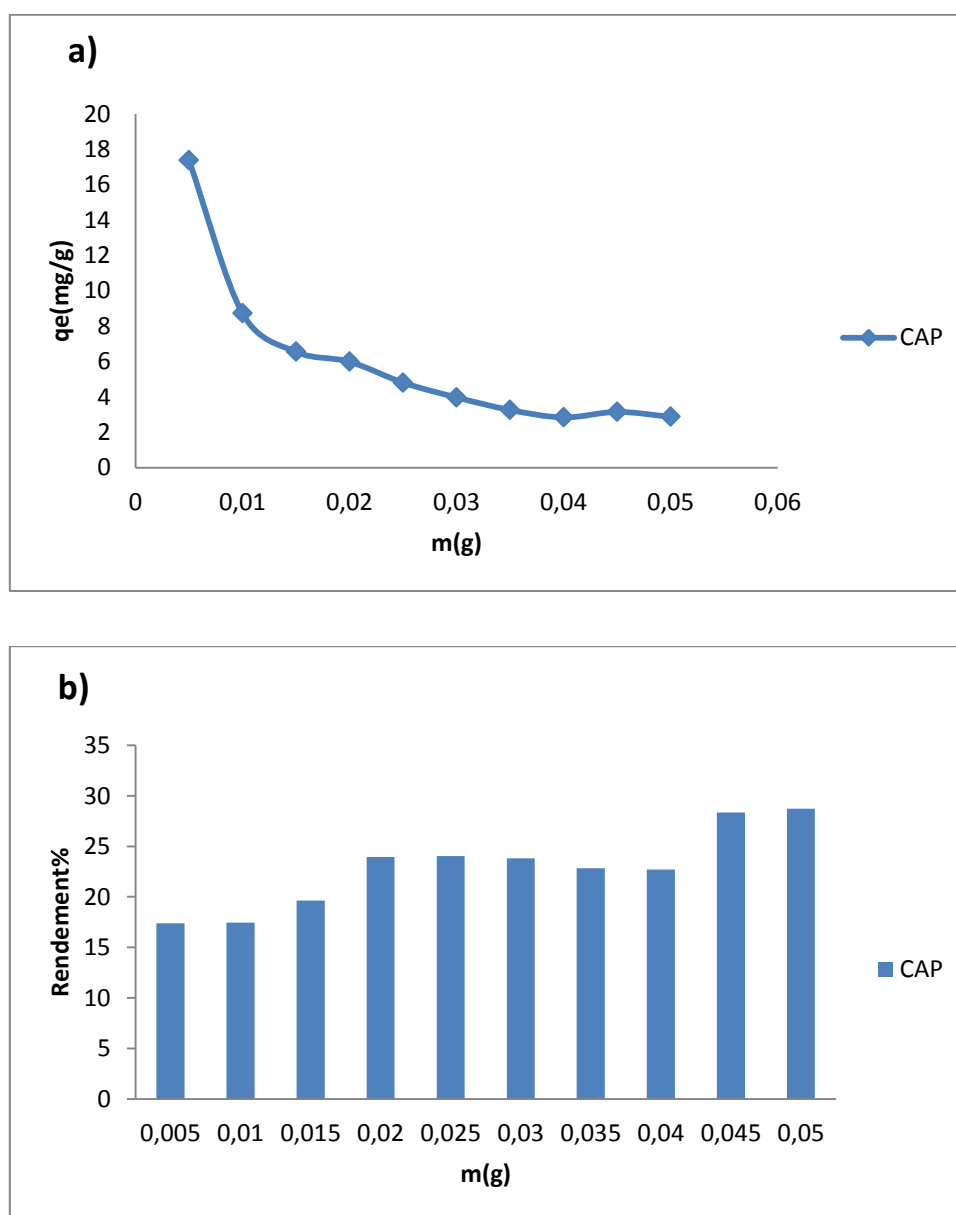


Figure 29. L'influence de masse de charbon actif en poudre sur : la quantité adsorbée (a), le pourcentage d'élimination des nitrates (b) en eau distillée (pH non ajusté).

On remarque des résultats que l'augmentation de la masse de charbon a entraîné une diminution de la quantité des nitrates adsorbée et ainsi une diminution de la teneur résiduelle en nitrates. Malgré cette diminution, le rendement de rétention des nitrates augmente avec l'augmentation de la masse de chaque charbon actif.

Nous observons que Lorsque la masse de l'adsorbant passe de 0,005 à 0,5 g, le rendement d'élimination des nitrates augmente de 17,388 % à 28,734 %. Cette amélioration de l'adsorption est expliquée par le fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du charbon augmente avec l'accroissement de la masse de l'adsorbant mis en jeu.

V.2.1.4. Influence de pH de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'absorption, car il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. Donc, dans le but d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption des nitrates, nous avons mené une série d'expériences en utilisant 0,02 g de CAP mises en contact dans 10 mL des solutions NO_3^- de concentration égale 50 mg/L, Le pH de traitement a été varié entre 3 et 12. Le pH de chaque solution a été ajusté au pH voulu et maintenu constant pendant la durée de l'essai par addition de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N). Le temps d'agitation est 1h.

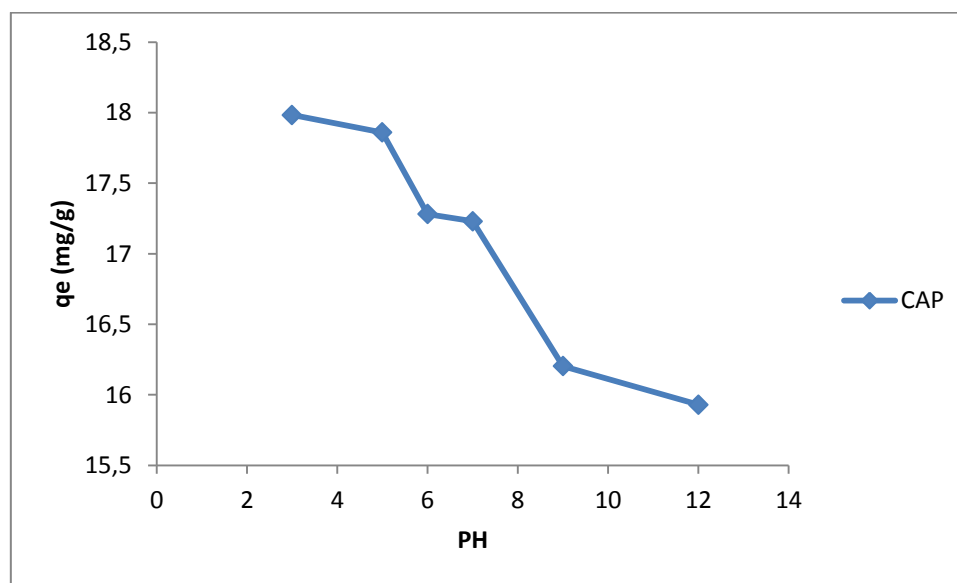


Figure 30. Les valeurs de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de solution en eau distillée (CAP).

Nos résultats (figure 30) mettent que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) est influencée d'une façon significative par la variation de pH du milieu. En effet, nous avons remarqué une diminution de la quantité des nitrates adsorbée q_e (mg/g) avec l'augmentation de pH en utilisant le CAP.

Nous observons qu'utilisant le CAP des valeurs de pH allant de 3 à 12, le maximum d'adsorption est diminué de 17,983 à 15,929 mg/g.

Il est important de noter que la modification de la charge ionique de la surface du charbon actif est liée à la valeur du pH de milieu. A pH acides, il y'aurait une réduction de la charge négative à la surface du charbon actif résultant à l'excès de protons H^+ en solution.

La diminution de valeur de pH des solutions, implique une augmentation de la charge positive. Cette charge à la surface du CAP favorise l'adsorption des anions nitrates par une attraction électrostatique. D'autre part, la diminution la quantité adsorbée à pH basique peut être attribuée à la présence d'un excès de charges négatives à la surface de CAP, qui ne favorisent pas la rétention des anions nitrates [79].

Dans ce sens, à pH égal à 3, la plupart des sites actifs sur la surface du charbon sont chargées positivement, ce qui favorise l'adsorption des anions nitrates par des forces électrostatiques d'attraction.

Donc, Avec l'augmentation du pH, la diminution de l'adsorption des nitrates (figure 30) peut être résulte d'une part de l'augmentation des charges négatives à la surface du charbon et de la compétition entre les nitrates et les ions hydroxyles (OH^-) pour les sites actifs d'adsorption.

Nous concluons la bonne adsorption des nitrates sur le CAP est à des pH acides (pH = 3).

V.2.1.5. L'effet de la teneur initiale en nitrates

Nous avons suivi l'efficacité de l'adsorption des nitrates dans l'eau distillée, et fait variant leur concentration initiale entre 5 et 50 mg/L pour une masse fixe de l'adsorbant (0,02 g). Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1 h).

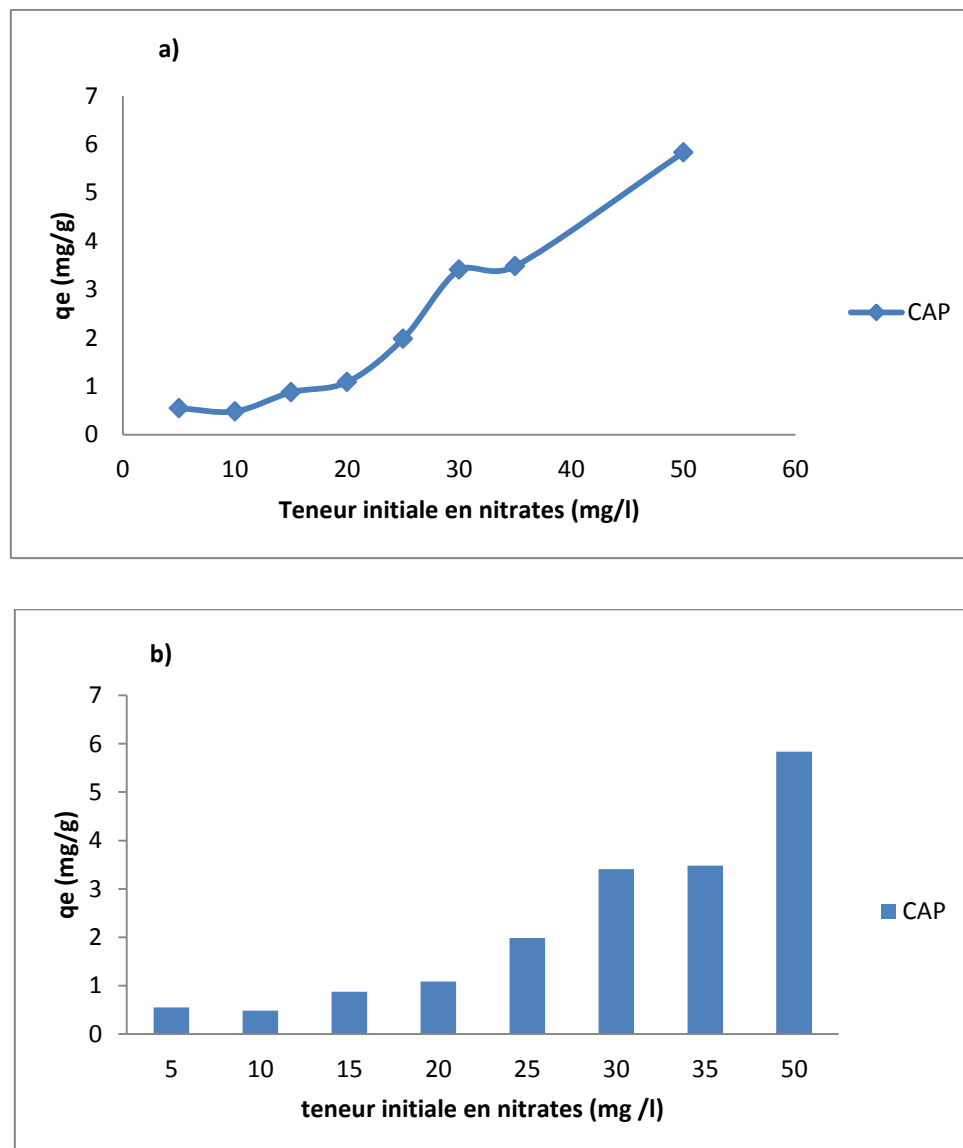


Figure 31. Effet de la teneur initiale en nitrates sur la quantité adsorbée (a) et le pourcentage d'élimination (b) des nitrates en eau distillée (CAP).

Les résultats présentés sur la figure 31 montrent que la capacité d'absorption du CAP change avec l'augmentation de la concentration initiale de nitrates, et le rendement de rétention des nitrates augmente avec l'augmentation de concentration initiale. Cela indique que le charbon actif pourrait fixer une quantité des nitrates plus importante et que le taux de saturation n'est pas encore atteint.

V.2.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

V.2.2.1. Isotherme d'adsorption

Après la détermination de la masse, temps, le pH, on a essayé de tracer la courbe d'isotherme, et faire une projection de résultat obtenue sur les types des isothermes, pour tracer une image sur le type d'adsorption. Pour cette expérience on utilise 0,02 g CAP dans une solution de nitrate de volume 10 mL à différentes concentrations à partir de 5 à 50 mg/L. Le temps de contact est fixé à une heure à la température ambiante.

L'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la quantité d'adsorbat restante en solution (C_e). La figure 32 montre la courbe de l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur le CAP.

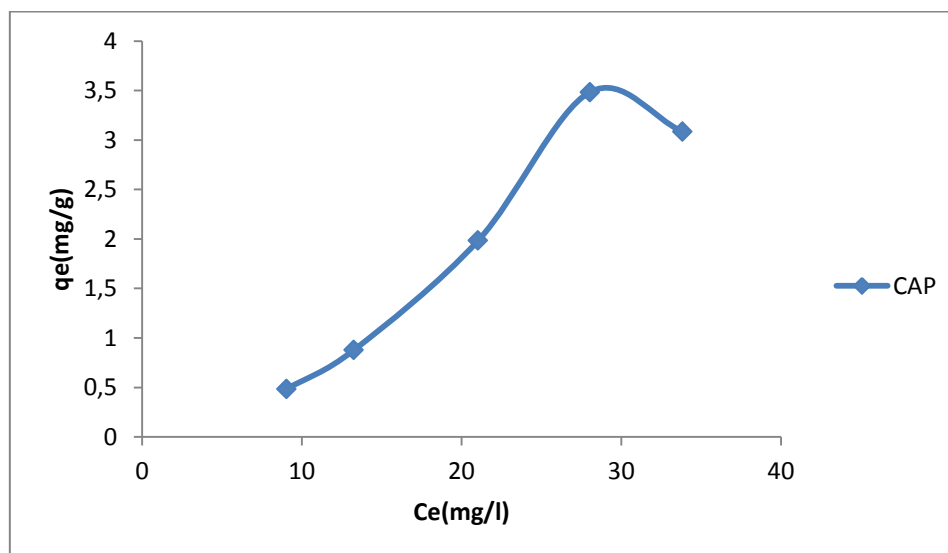


Figure 32. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur CAP.

Comme le montre la figure 34, l'isotherme d'adsorption des NO_3^- dans l'eau distillée correspond au type I isotherme. Ce type exprime généralement une adsorption monocouche sur des solides microporeux (les charbons microporeux).

V.2.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates

Plusieurs modèles ont été utilisés pour modéliser l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur le charbon actif. Pour évaluer la validité et l'applicabilité des modèles étudiés, trois fonctions d'erreurs ont été utilisées (RMSE, X^2 , SSE).

V.2.2.2.1. Isotherme de Langmuir

L'ajustement des données expérimentales de l'adsorption des nitrates selon l'équation de Langmuir est illustré par la figure 33. On a récapitulé dans le tableau 12 les paramètres calculés avec ce modèle.

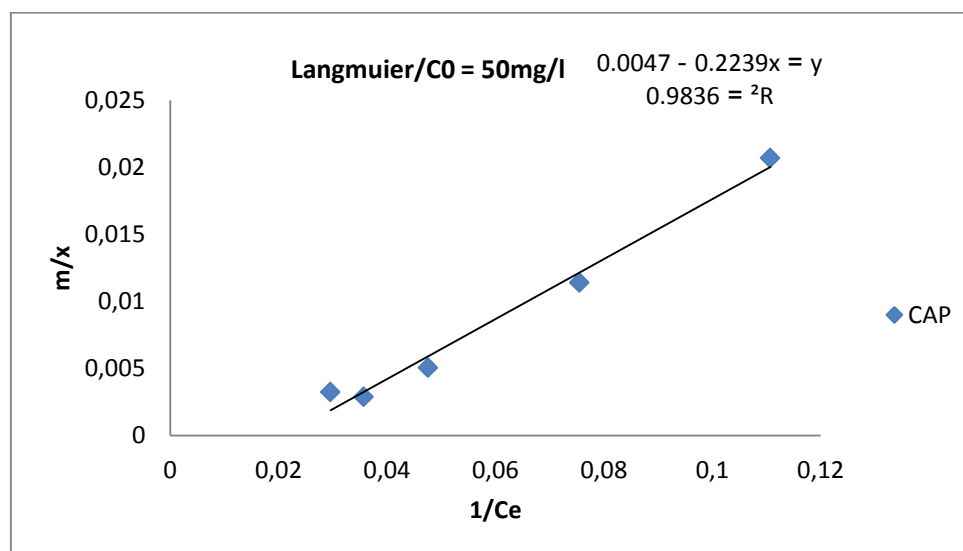


Figure 33. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Langmuir.

Nos résultats ont montré que l'isotherme de Langmuir peut décrire l'adsorption des nitrates sur le charbon actif en poudre d'une façon satisfaisante coefficients de corrélation obtenus par ce modèle sont assez bons. De même, la capacité maximale d'adsorption (q_m) calculées en utilisant ce modèle rejoint globalement la variation des capacités expérimentales (tableau 12).

Par ailleurs, le paramètre adimensionnel R_L est inférieur à 1 ($0 \leq R_L \leq 1$), ce qui indique que l'adsorption est favorable. Les valeurs des trois types d'erreurs calculées sont faibles.

Tableau 12. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP.

Langmuir	q_m (mg/g)	R_L	R^2	Erreurs		
				RMSE	SEE	X^2
Eau distillée, ($C_0=50\text{mg/L}$), CAP	5,515	0,8097	0,9836	0,000611	$1,11974 \cdot 10^{-6}$	$1,18871 \cdot 10^{-6}$

V.2.2.2.2. Isotherme de Freundlich

Les résultats relatifs à l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates ont été modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich. La figure 34 présente la ligne droite de l'ajustement linéaire et les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 13.

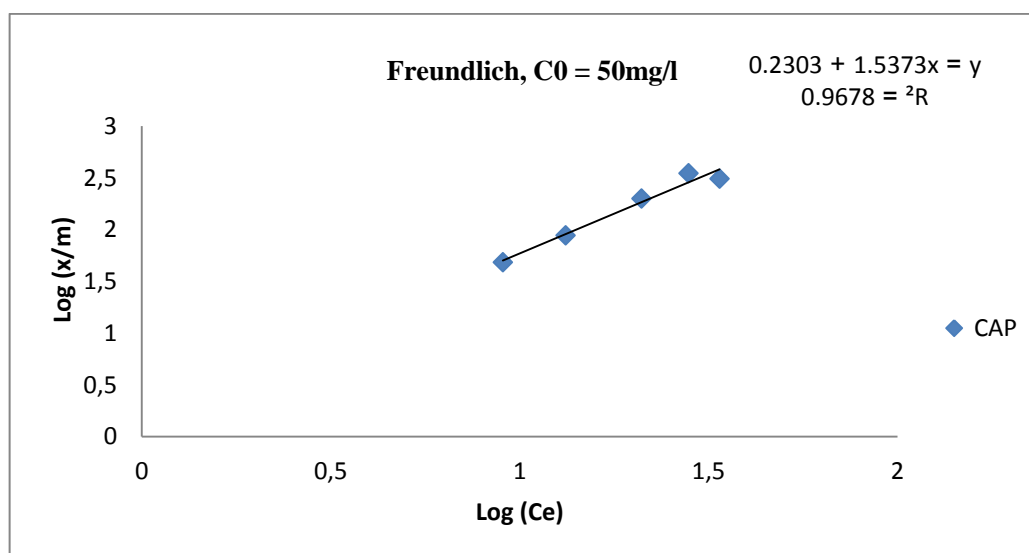


Figure 34. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Freundlich.

A travers ce résultat, il apparaît que la valeur du coefficient de détermination est élevée ($R^2 = 0,9678$). Nous trouvons que la valeur de l'exposant de Freundlich n_f est entre ($0,5 < n_f < 1$), ce qui montre que l'adsorption est favorable. Les valeurs des erreurs statistiques sont faibles (tableau 13).

Tableau 13. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP.

	Freundlich	n_f	K_f	R^2	Erreurs		
					RMSE	SEE	X^2
Eau distillée, C ₀ = 50mg/L, CAP		0,6504	1,699	0,9678	0,005591238	$9,38 \cdot 10^{-5}$	$1,10749 \cdot 10^{-6}$

V.3. Adsorption des nitrates sur la bentonite brute

Dans cette section, nous allons exposer les résultats des essais d'adsorption des nitrates sur la bentonite de Mostaganem à l'état brut (Bb). La solution étudiée est une solution synthétique de l'eau distillée.

V.3.1. Étude cinétique

V.3.1.1. Effet de temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation a été examiné durant 6 heures de contact, la dose de bentonite introduite est de 0,5 g dans une 500 mL. La concentration initiale des nitrates était 50 mg/L pour l'eau distillée. Les essais de l'étude cinétique ont été réalisés sans ajustement de pH. Le suivi de la quantité adsorbée des nitrates en fonction du temps d'agitation a permis de tracer la courbe $q_t = f(t)$ (figure 35).

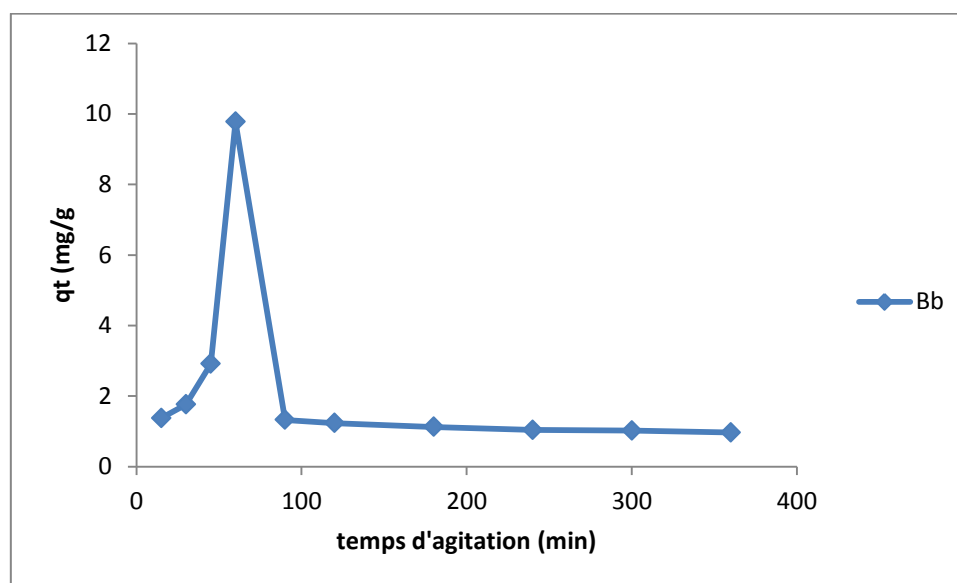


Figure 35. Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation (Bb=bentonite brute).

Les résultats de la Figure 35 montrent l'existence de deux zones bien distinctes dans la courbe de la cinétique d'adsorption des nitrates sur la bentonite.

Dans un premier temps, nous remarquons une augmentation de la quantité adsorbée q_t (mg/g) avec le temps d'agitation jusqu'au maximum d'efficacité d'adsorption. Ce maximum est atteint au bout de 60 minutes.

Dans un second temps, une diminution de la quantité des nitrates adsorbée, ceci indique qu'il y a relargage des ions nitrates (désorption).

Le résultat optimal à l'équilibre d'adsorption des nitrates sur la bentonite est regroupé dans le tableau 14.

Tableau 14. Résultat optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur Bb.

Eau distillée, Bb	NO ₃ ⁻ initiale (mg/L)	NO ₃ ⁻ résiduelle (mg/L)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
	50	40,224	9,775	1 heure

V.3.1.2. Analyse de la courbe cinétique

Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite brute ont été modélisées en utilisant deux modèles cinétiques (Model de pseudo-premier ordre, Model de pseudo-second ordre).

V.3.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre

L'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite a été donné sur la figure 36.

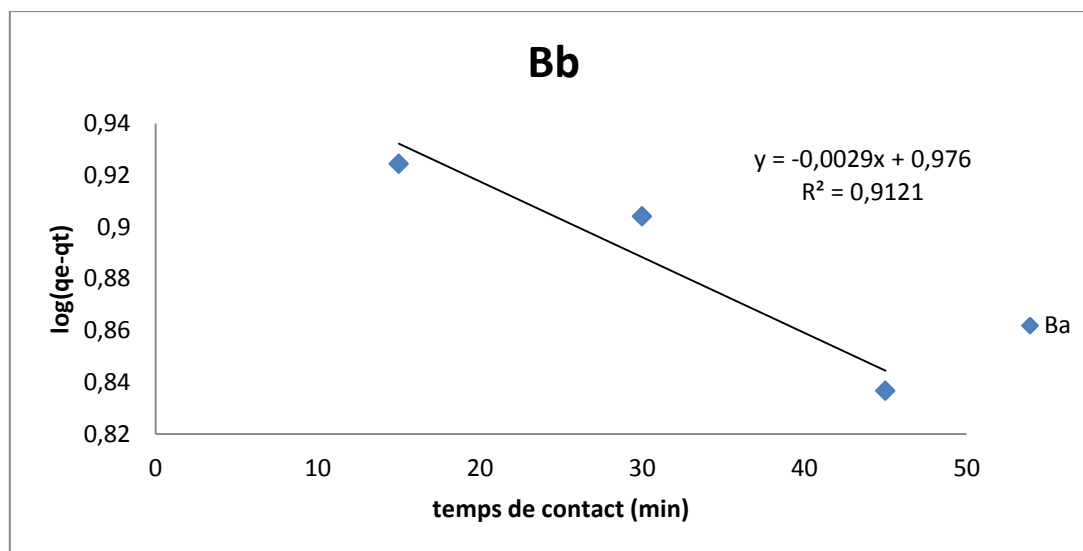


Figure 36. Linéarisation du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb.

A Travers les résultats obtenus dans la figure 36 et le tableau 15 nous avons remarqué que le modèle pseudo premier-ordre nous permet de décrire la cinétique d'adsorption sur la bentonite brute, la mise en correspondance de la quantité d'adsorption expérimentale avec les valeurs calculées confirme la bonne applicabilité du modèle pseudo premier-ordre.

Les constantes calculées en appliquant dans le tableau (15) suivant :

Tableau 15. Paramètres du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute (Bb).

	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
		K ₁ (min ⁻¹)	qe cal (mg/g)	R ²
Distillée (Co = 50 mg/L)	9,775	0,0066	9,462	0,912

V.3.1.2.2. Model de pseudo-second ordre

L'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite a été donné sur la figure 37.

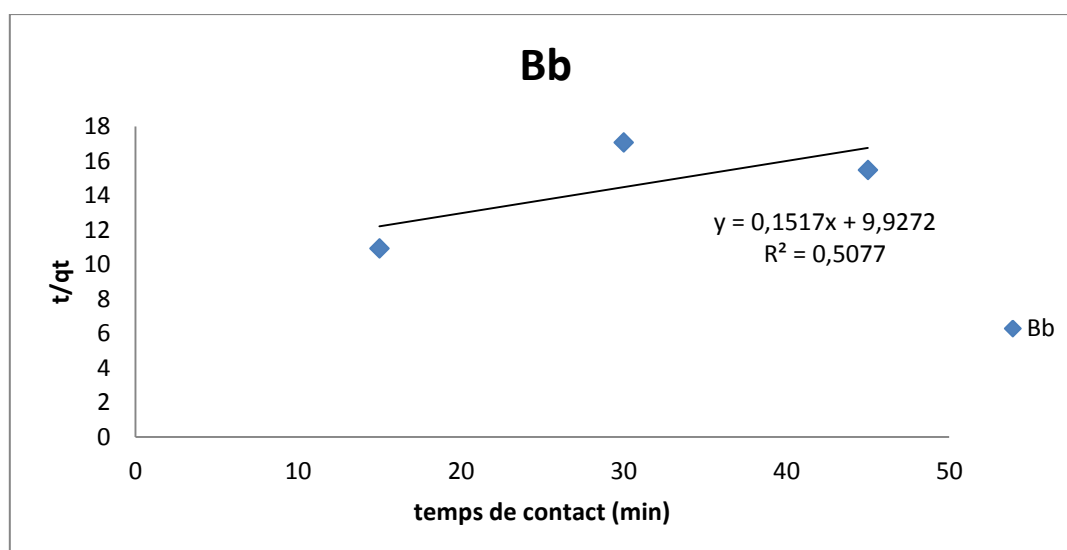


Figure 37. Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur Bb.

Nous avons remarqué sur la figure 37 et le tableau 16 qu'il existe une différence entre la capacité d'adsorption expérimentale et calculée et que la cinétique d'adsorption ne suit pas la variance exprimée dans le modèle pseudo-second.

Les constantes calculées en appliquant dans le tableau suivant (16) :

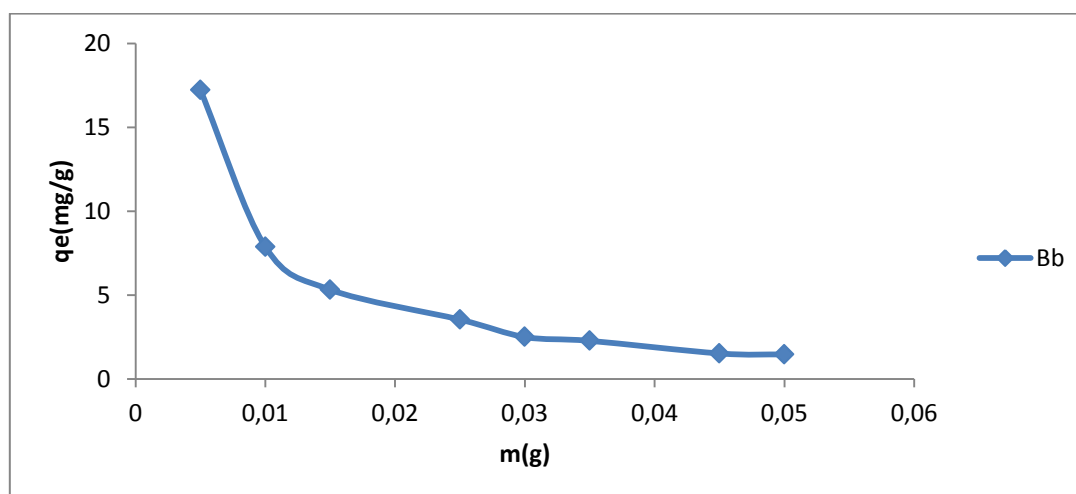
Tableau 16. Paramètres du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur la bentonite brute (Bb).

	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		K ₂ (g/min.mg)	qe cal (mg/g)	R ²
Distillée (Co = 50 mg/L)	9,775	0,00231	6,591	0,507

V.3.1.3. L'influence de de masse de bentonite brute

Nous avons fixé la concentration initiale des nitrates et on a fait varier la masse de bentonite brute entre 5 mg et 50 mg. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1heure).

Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) dépend fortement de la masse la figure 38.



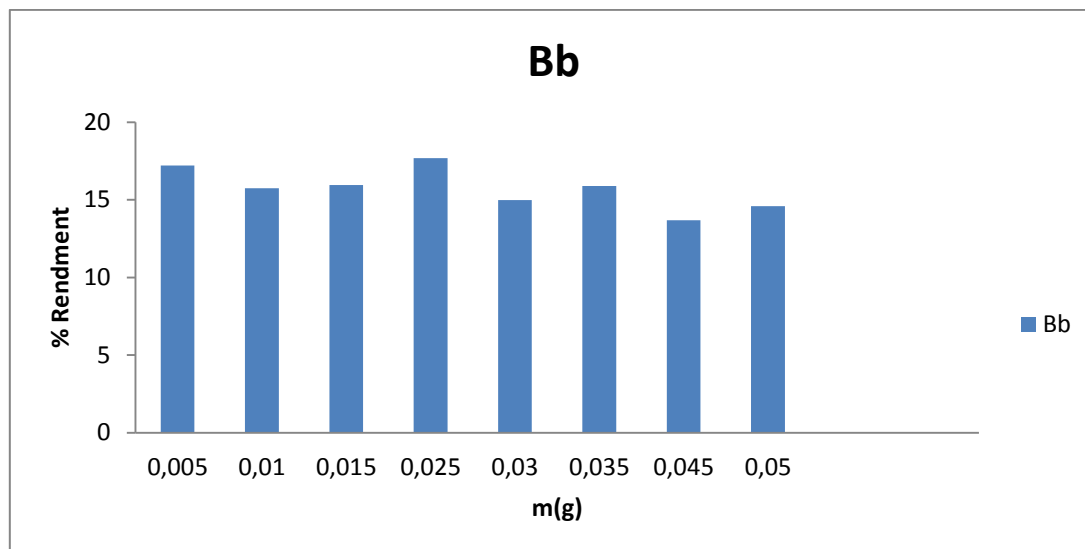


Figure 38. L'influence de masse de Bb sur la (q_e), le rendement d'élimination des nitrates.

Les résultats que nous avons obtenus indiquent que la diminution de (q_e) de la masse de bentonite (Bb) a entraîné une augmentation des rendements d'élimination des nitrates. A cause de l'augmentation de sites d'adsorption.

V.3.1.4. Influence de pH de la solution

Dans cette partie, nous allons fixer la masse de la bentonite brute 45 mg et la concentration initiale des nitrates et on a fait varier le pH entre 3 et 12. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1 h).

Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) dépend fortement du pH de la solution Figure 39.

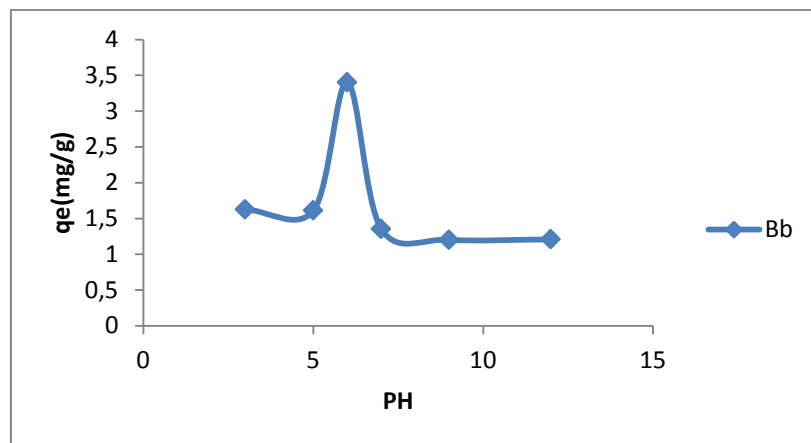


Figure 39. Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution (Bb).

Nous pouvons observer également que la quantité des nitrates adsorbée augmente avec la valeur de pH et atteint son maximum à pH= 6.

L'échange d'anions utilisant la suspension se fait par substitution dans la structure de l'argile d'ions hydroxyle (OH) à d'autres anions. La liaison des nitrates à la bentonite se produit par l'échange d'anions et de forces d'attraction électrostatique entre les ions nitrate et la surface de la bentonite [80].

Aux pH acides, les sites chargés positivement sont actifs à la surface de la bentonite de sorte que les ions sont absorbés par les forces électrostatiques.

L'augmentation de l'adsorption, à un pH compris entre 3 et 6, est également due à l'interférence de l'adsorption par échange d'ions. L'échange d'ions est plus important à pH 6, quel que soit le milieu de dilution.

En comptant le pH > 6, le nombre de sites d'adsorption négatifs augmente de plus en plus, il est possible de réduire l'absorption des anions nitrate, de sorte qu'il y a une compétition entre les ions nitrate et les ions hydroxyles (OH) dans les ions bentonite de [81]. L'adsorption de nitrate de la bentonite est plus importante au pH acide.

V.3.1.5. L'effet de la teneur initiale en nitrates

La teneur initiale en nitrates dans l'eau distillée a été variée de 5 à 50 mg/L pour une masse de bentonite fixe de 0,045 g. Le temps d'agitation est de 1 heure, le pH des solutions n'a pas été ajusté.

Les résultats illustrés sur la figure 40 mettent en évidence que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale des nitrates aussi bien en utilisant la bentonite brute.

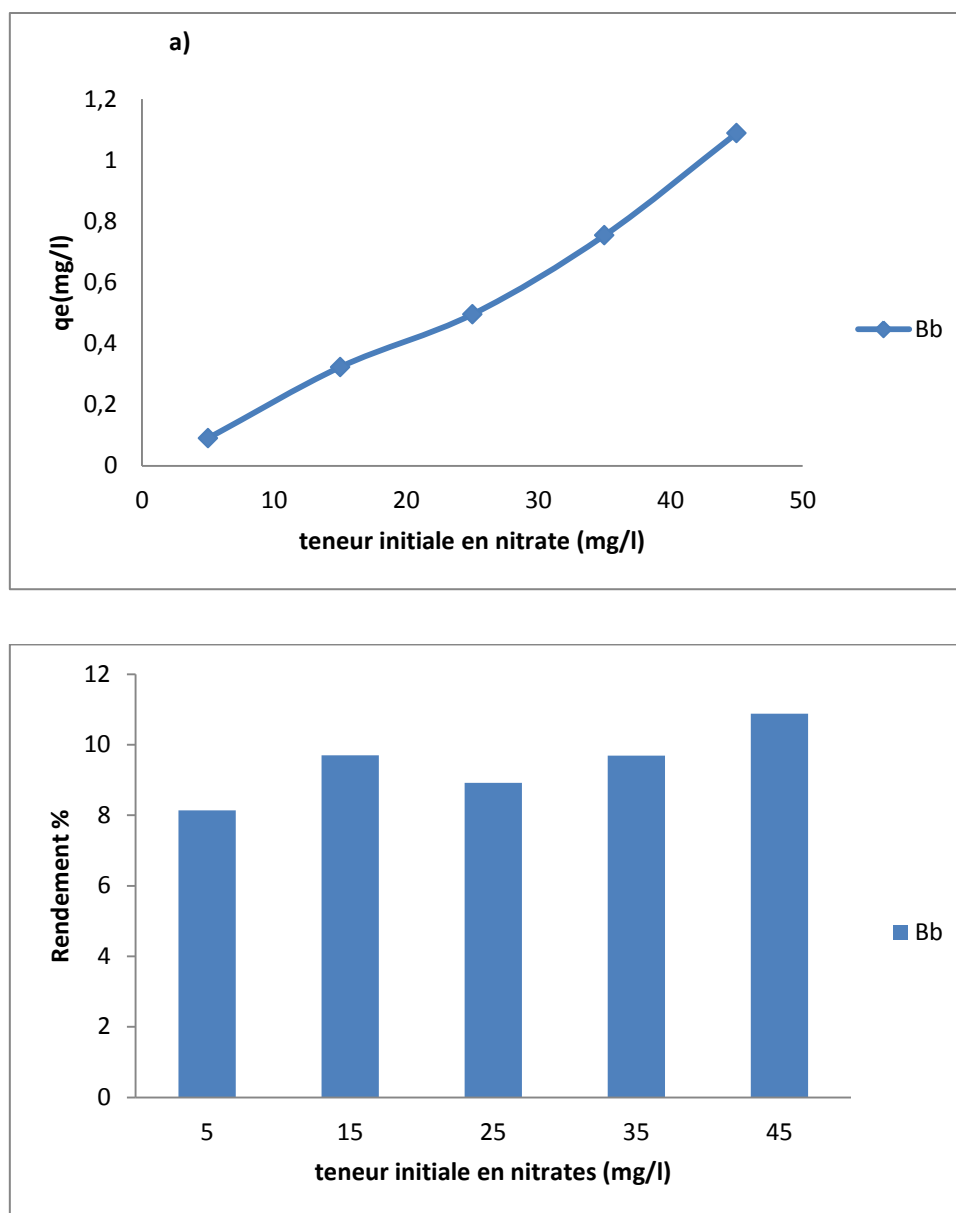


Figure 40. Effet de la teneur initiale en nitrates sur la quantité adsorbée (a) et le pourcentage d'élimination (b) des nitrates en eau distillée (Bb).

Figure (40) indique que l'efficacité maximale d'élimination des nitrates pour le premier niveau est (10,881 mg/g) en utilisant Bb. Après cela, l'efficacité d'élimination des nitrates diminue en raison d'une plus grande saturation des sites sur la surface de la bentonite.

V.3.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

V.3.2.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale de l'adsorption des nitrates par la bentonite (Bb) est donnée par la courbe de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la quantité des nitrates en solution (C_e) (figures 41).

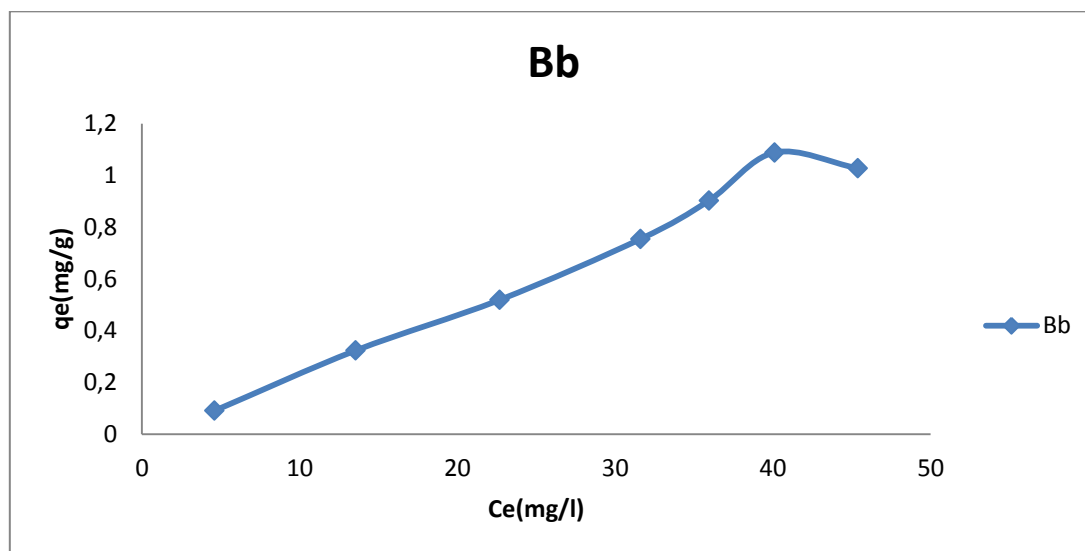


Figure 41. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur Bb en eau distillée.

A travers les résultats obtenus à partir de la courbe (figures 41) isotherme expérimentale, on peut dire que cette isotherme correspond au type d'isotherme L selon la classification Giles. Tandis que, elle est de type I suivant la classification de l'UIPAC, ce qui fait la traduction de l'adsorption en monocouche.

V.3.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates

Nous étudierons l'applicabilité de certaines isothermes pour simuler des données d'absorption des nitrates sur la bentonite afin de déterminer le meilleur modèle. Nous calculons les erreurs statistiques (RMSE, χ^2 , SSE) selon les courbes linéaires de Langmuir et Freundlich.

V.3.2.2.1. Isotherme de Langmuir

La courbe de l'ajustement selon le modèle de Langmuir

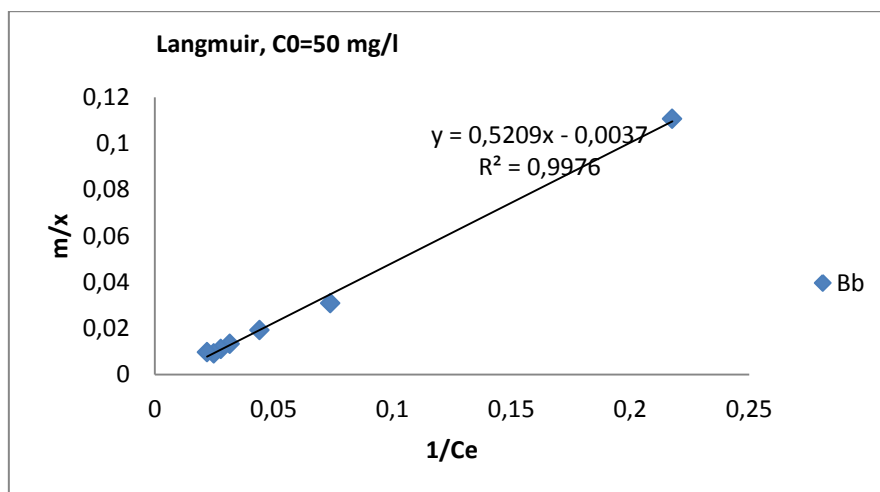


Figure 42. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur Bb par l'équation de Langmuir.

A travers le résultat tableau 17 ont montré que le coefficient de corrélation sont assez bons ($R^2 = 0,997$). De même, le (q_m) maximale calculée rejoignent globalement avec (q_e) quantité expérimentale. Par ailleurs, les valeurs d'erreurs calculées sont faibles. Le paramètre R_L est inférieur à 1. Donc l'isotherme Langmuir est favorable.

Tableau 17. Constantes de l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des nitrates sur bentonite.

Langmuir	q_m (mg/g)	R_L	R^2	Erreurs		
				RMSE	SEE	χ^2
Eau distillée ($C_0=50$ mg/L)	2,2749	0,8438	0,9976			
				0,000557	$1,5545 \cdot 10^{-6}$	$3,7077 \cdot 10^{-6}$

V.3.2.2.2. Isotherme de Freundlich

Le courbe de l'ajustement selon le modèle de Freundlich

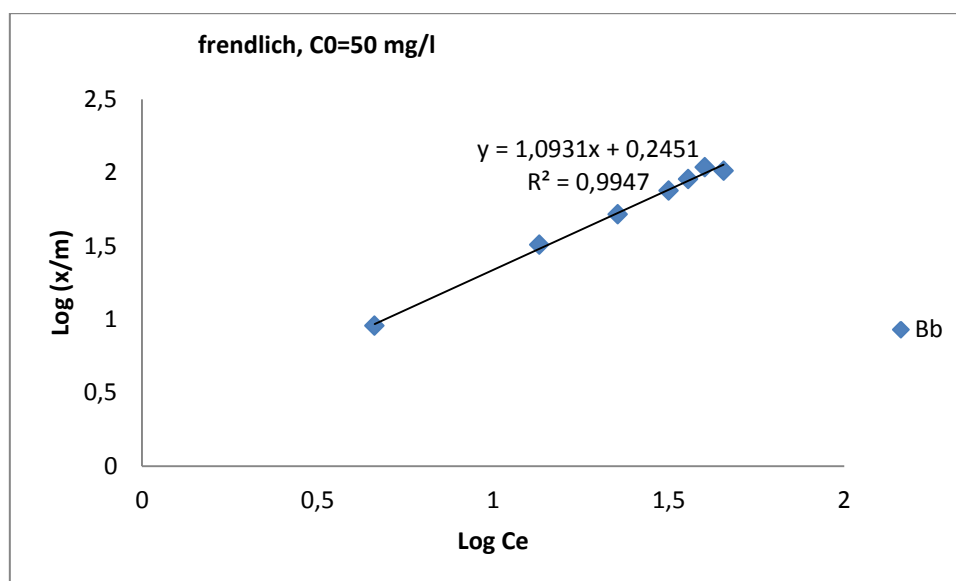


Figure 43. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur Bb par l'équation de Freundlich.

A travers le résultat tableau 18 ont montré que le coefficient de corrélation sont assez bons ($R^2=0,994$). De même, le (q_m) maximale calculée rejoint globalement avec (q_e) quantité expérimentale. Par ailleurs, les valeurs d'erreurs calculées sont faibles. L'exposant de Freundlich n_f sont entre 0 et 10 ($n_f=0,9148$). Donc l'isotherme Freundlich est favorable.

Tableau 18. Constantes de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption des nitrates sur Bb.

Freundlich	n	k_f	R^2	Erreurs		
				RMSE	SEE	χ^2
Eau distillée (C0=50 mg/L)	0,9148	1,7583	0,9947	0,007725	0,000298	$8,57723 * 10^{-6}$

V.4. Adsorption des nitrates sur la bentonite Activée (acidifiée)

Dans cette partie, nous présenterons les résultats des tests d'absorption des nitrates sur la Bentonite de Mostaganem activée (Ba). La solution étudiée est une solution synthétique de l'eau distillée.

V.4.1. Étude cinétique

V.4.1.1. Effet de temps d'agitation

On étudie l'effet du temps d'agitation sur l'adsorption a été examiné durant 6 heures de contact, pour cela nous avons utilisé 0,5 g de bentonite activée dans un volume 500 mL. La concentration initiale des nitrates était 50 mg/L pour l'eau distillée. Les essais de l'étude cinétique ont été réalisés sans ajustement de pH. Le suivi de la quantité adsorbée des nitrates en fonction du temps d'agitation a permis de tracer la courbe $q_t = f(t)$ la figure 44.

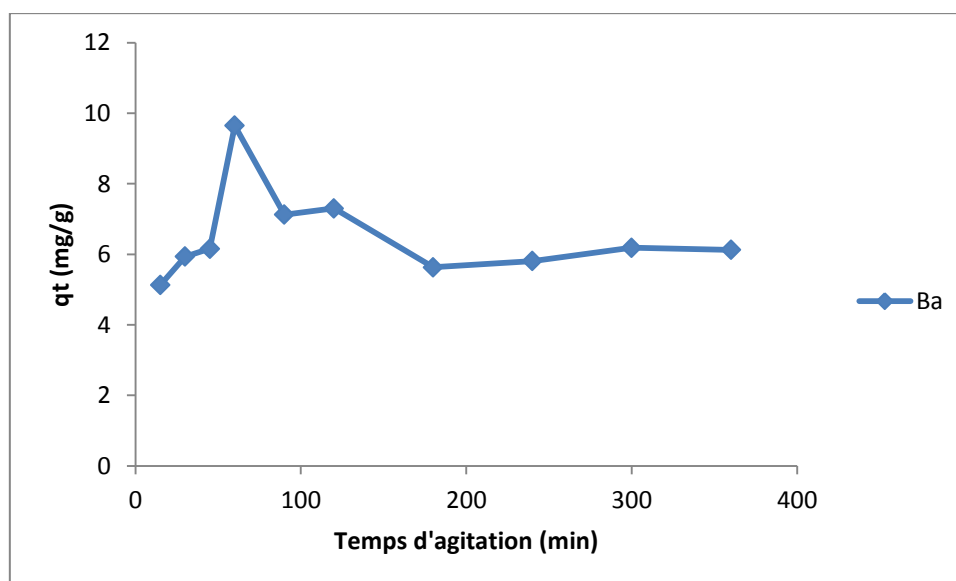


Figure 44. La variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation (Ba).

Les résultats de la figure 44 montrent l'existence de deux zones distinctes dans la courbe de la cinétique d'adsorption des nitrates sur la bentonite activée.

Nous remarquons une augmentation de la quantité adsorbée q_t (mg/g) avec le temps d'agitation jusqu'au maximum d'efficacité d'adsorption (9,648 mg/g). Ce maximum est atteint au bout de 60 minutes. Une diminution de la quantité des nitrates adsorbée est observée après le temps d'équilibre, ceci indique qu'il y a relargage des ions nitrates (désorption). La désorption remarquée pourrait être liée corrélable au déplacement de l'équilibre d'adsorption et à la nature des réactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le résultat optimum à l'équilibre d'adsorption des nitrates sur la Ba sont regroupés dans le tableau 19.

Tableau 19. Résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur Ba.

Eau distillée, Ba	NO ₃ ⁻ initiale (mg/L)	NO ₃ ⁻ résiduelle (mg/L)	qt max (mg/g)	Temps d'équilibre
	50	40,351	9.648	1 heure

V.4.1.2. Analyse de la courbe cinétique

Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite activée ont été modélisées en utilisant deux modèles cinétiques (Model de pseudo-premier ordre, Model de pseudo-second ordre).

V.4.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre

L'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite activée a été donné sur la figure 45 par Model de pseudo-premier ordre. Les paramètres calculés en appliquant ce modèle sont résumées dans le tableau 20.

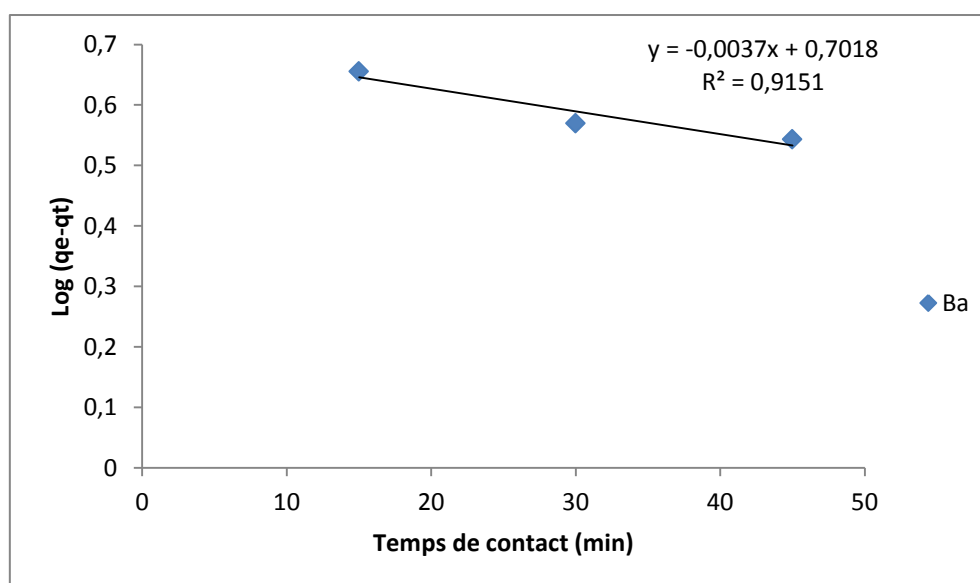


Figure 45. Linéarisation du model de pseudo premier ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.

Les résultats de la figure 45 et du tableau 20, nous permet d'observer qu'il y a une grande différence entre les données d'adsorption expérimentales et calculées. Cela indique que la cinétique d'adsorption ne suit pas la variation linéaire exprimée par le modèle du pseudo-premier ordre.

Tableau 20. Les paramètres du model de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.

	Paramètres	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique pseudo-premier ordre		
			K ₁ (min ⁻¹)	qe cal (mg/g)	R ²
Eau distillée, C ₀ = 50 mg/L, Ba		9,648	0,00852	5,032	0,9151

V.4.1.2.2. Model de pseudo-second ordre

Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates par la bentonite activée a été donné sur la figure 46 on utilise le Model de pseudo-second ordre. Les paramètres calculés en appliquant ce model sont résumées dans le tableau 21.

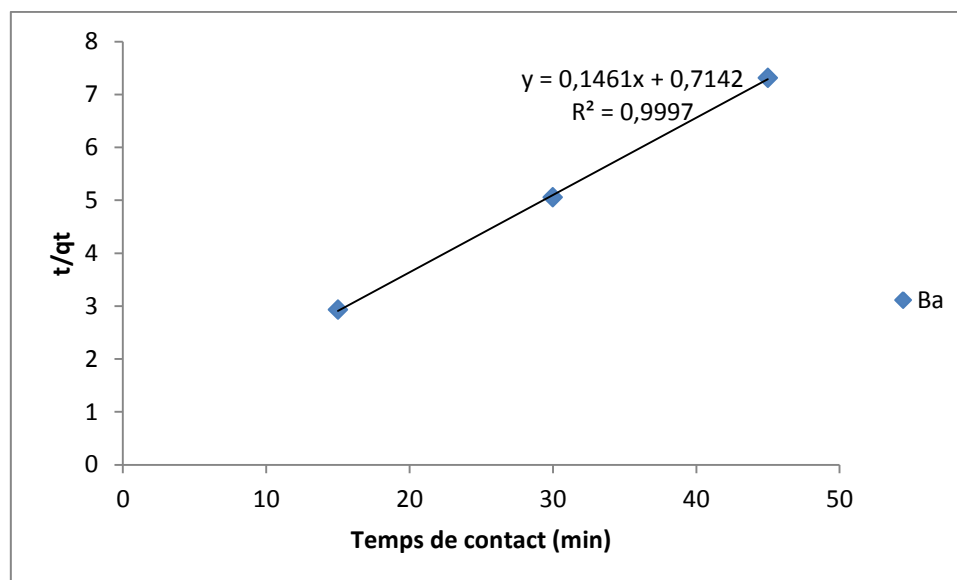


Figure 46. Linéarisation du model de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.

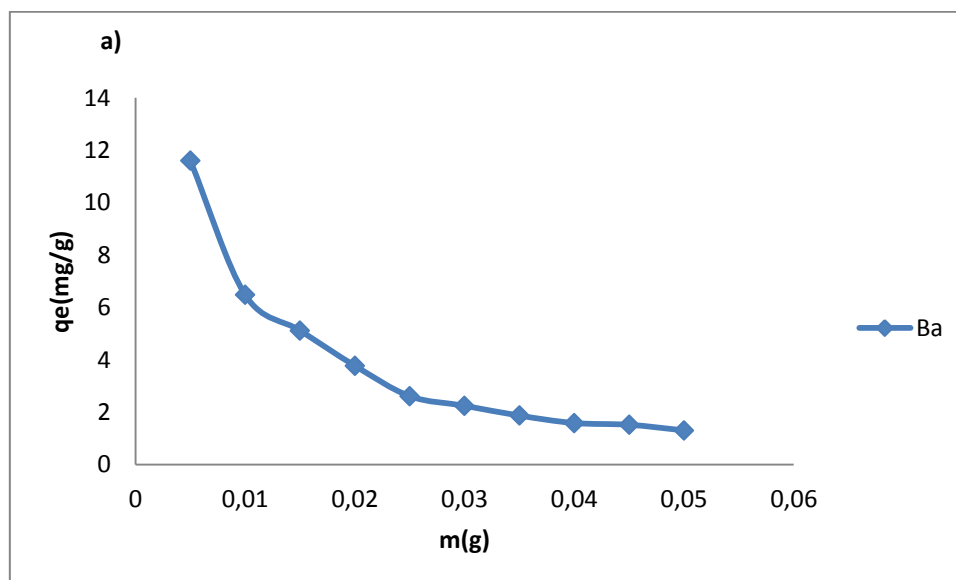
Les résultats de la figure 46 montrent une bonne linéarité de courbe d'ajustement avec de bon coefficient de corrélation, Mais nous avons trouvé différence entre les données expérimentales et les données calculées par ce modèle (tableau 21), Pourtant la valeur élevée du coefficient de corrélation confirment applicabilité de ce modèle en utilisant la Ba. Le modèle cinétique du Pseudo-seconde ordre permet de mieux décrire la cinétique d'adsorption des nitrates sur la bentonite activée.

Tableau 21. Les paramètres du model de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur Ba.

	Paramètres	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique pseudo-second ordre		
			K ₂ (g/min.mg)	qe cal (mg/g)	R ²
Eau distillée, C ₀ = 50 mg/L, Ba		9,648	0,02988	6,845	0,9997

V.4.1.3. L'influence de de masse de bentonite acidifiée

Nous avons varié la masse de Ba introduit entre 0,005 et 0,5 g dans 10 mL des solutions contiennent des teneurs initiales en nitrates de 50 mg/L. Le mélange est agité pendant 1heure. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 47.



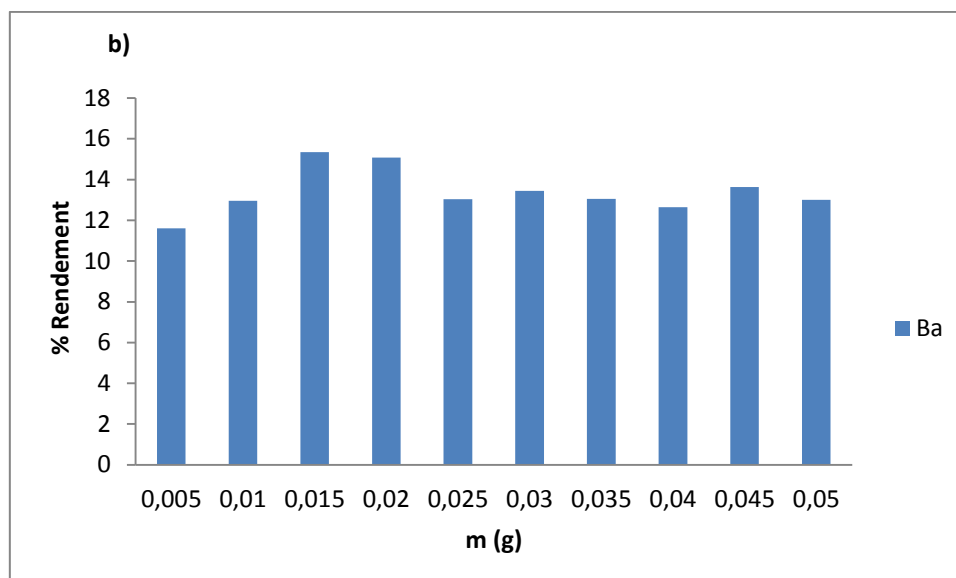


Figure 47. L'influence de masse de Ba sur : la quantité adsorbée (a), le rendement d'élimination des nitrates (b) en eau distillée (pH non ajusté).

A partir de ces résultats, nous avons observé que la quantité adsorbée des nitrates q_e (mg/g) a diminué avec la masse de l'adsorbant. En parallèle, le rendement d'élimination des nitrates a augmenté puis diminué quelque fois. Cela peut s'expliquer la diminution du rapport nitrates en augmentant la Ba.

Cette observation peut être expliquée par le fait que l'augmentation de la quantité de Ba entraîne l'augmentation de la surface de contact entre la solution initiale d'ions nitrate et l'absorbant et aussi l'augmentation des sites actifs au sein de cette solution. Cela indique que la masse de 0,045 g est la masse optimale pour la dénitrification de solution testé.

V.4.1.4. Influence de PH de la solution

Dans cette étude, nous avons fixé la masse de la bentonite activée (0,035 g) et la concentration initiale des nitrates (50 mg/L) et on a été varié le pH entre 3 et 12. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1 heure).

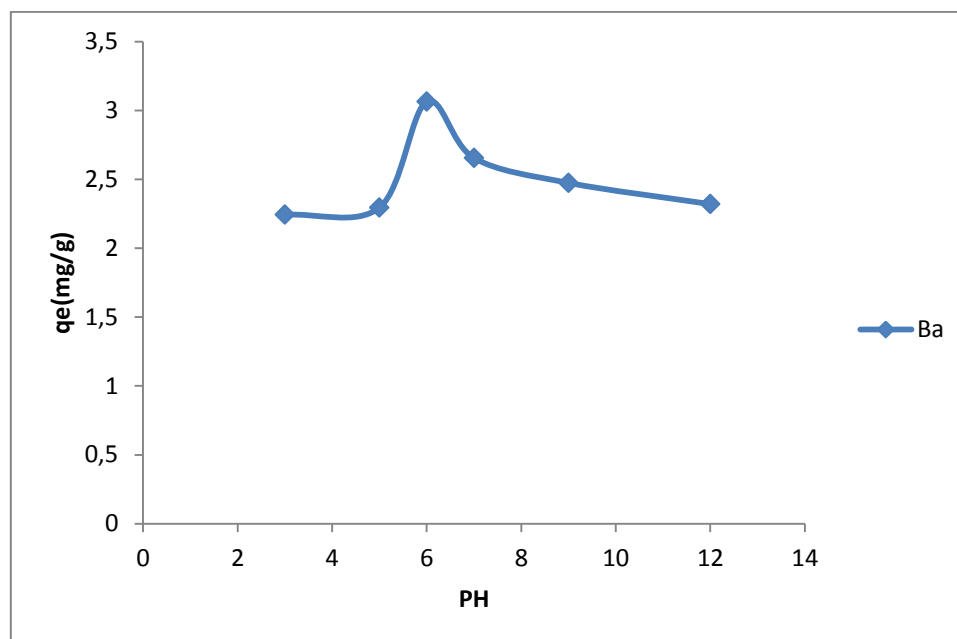


Figure 48. La variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du pH de la solution (Ba).

Les résultats de la figure 48 que nous avons obtenus montrent clairement que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) dépend fortement du pH du milieu. Nous remarquons également que la quantité des nitrates adsorbée augmente avec la valeur de pH et atteint son maximum à $\text{pH} = 6$ Ensuite diminue.

La fixation des nitrates sur la bentonite s'effectue par un échange des anions et par des forces d'attraction électrostatiques entre les ions nitrates et la surface de la bentonite. L'échange d'anions en utilisant les argiles serait par remplacement dans la structure de l'argile des ions hydroxydes par d'autres anions. Ces ions (OH^-) sont situés à l'intérieur des feuillets et seul de petits ions de rayons ioniques similaires à OH^- pourraient théoriquement y pénétrer.

A pH acides, il y'aurait des sites actifs chargés positivement à la surface de la bentonite et l'adsorption des ions par des forces électrostatiques d'attraction est donc favorisée entre la charge positive (présence de H^+) et des ions de nitrates (NO_3^-). L'augmentation de l'adsorption à des pH entre 3 et 6 est due aussi à l'intervention de l'adsorption par échange d'ions.

Donc l'adsorption maximale des nitrates sur la Ba est à des pH acides ($\text{pH} = 6$).

V.4.1.5. L'effet de la teneur initiale en nitrates

A cette étude, nous avons variée La teneur initiale en nitrates dans l'eau distillée de 5 à 50 mg/L, pour une masse de la bentonite activée fixée égale 0,035 g. Le temps d'agitation est de 1heure, le pH des solutions n'a pas été ajusté.

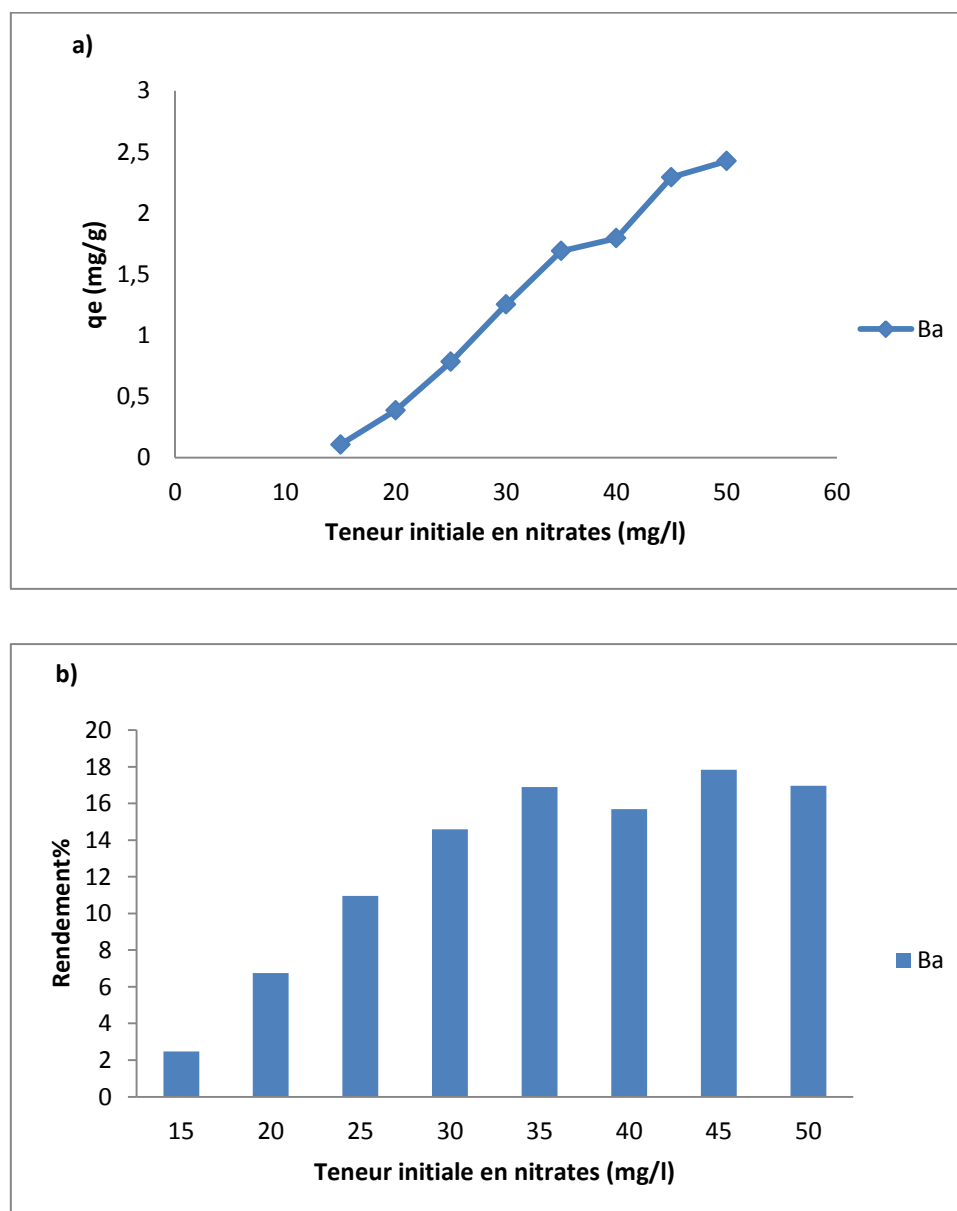


Figure 49. Effet de la teneur initiale en nitrates sur La quantité adsorbée (a), Le pourcentage d'élimination (b) des nitrates en eau distillée (Ba).

Les résultats illustrés sur la figure 49 montrent que la capacité d'absorption la bentonite activée change avec l'augmentation de la concentration initiale de nitrates. Cela est dû au nombre accru d'ions nitrate dans la solution. La figure indique que le rendement d'élimination

des nitrates maximal est pour la teneur initiale de 45 mg/L puis diminue cause la saturation des sites activées de la bentonite activée.

V.4.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

V.4.2.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale de l'adsorption des nitrates par la Ba est donnée par la courbe de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la quantité des nitrates en solution (C_e) (figures 50).

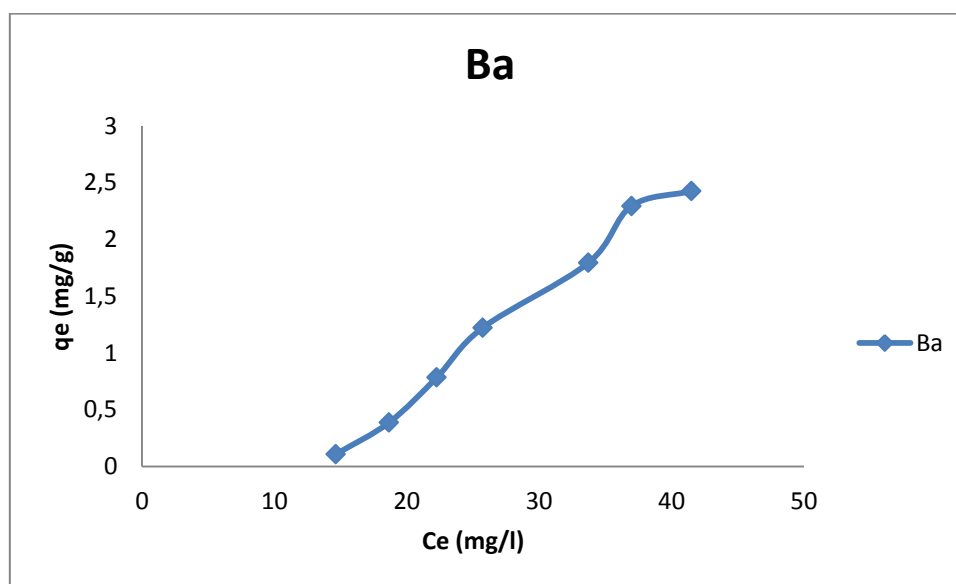


Figure 50. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur bentonite acidifiée.

Les résultats obtenus ont montré que la courbe de l'isotherme expérimentale nous pouvons dire que cette isotherme correspond à l'isotherme de type L en se référant à la classification de Giles. Tandis que, elle est de type I suivant la classification de l'UIPAC, ce qui traduit l'adsorption en monocouche.

V.4.2.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates

Nous avons étudié l'applicabilité des modèles isothermes pour simuler les données d'adsorption des nitrates sur la Ba. Le calcul des erreurs statistiques (RMSE, X^2 , SSE) est très utile pour déterminer le meilleur modèle.

V.4.2.2.1. Isotherme de Langmuir

La courbe de l'ajustement linéaire selon le modèle de Langmuir est donnée dans la figure 51, et indiquée l'adéquation des données expérimentales d'adsorption de nitrate selon l'équation de Langmuir. Les paramètres calculés avec ce modèle existent dans le tableau 22.

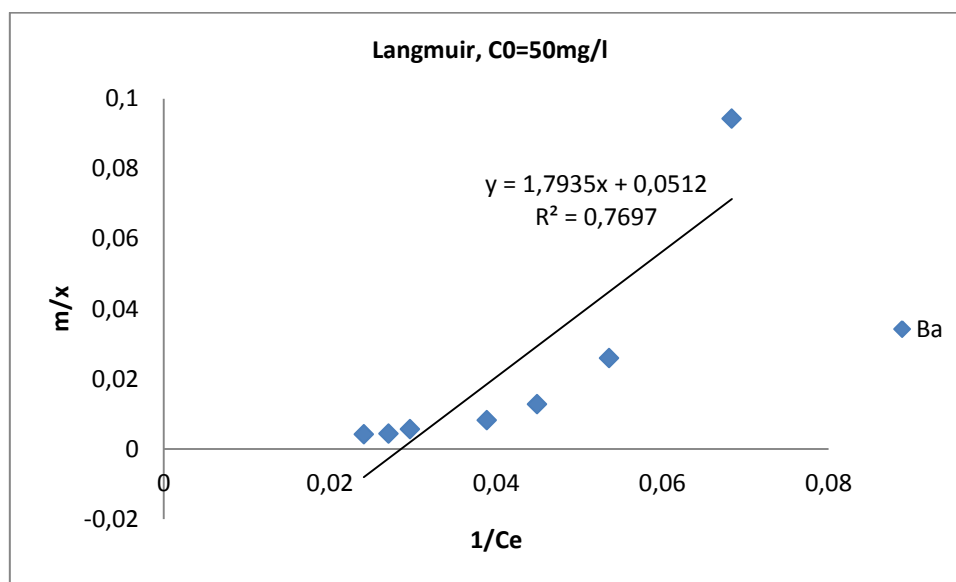


Figure 51. Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur Ba par l'équation de Langmuir.

Les résultats ont montré que l'isotherme de Langmuir peut décrire l'adsorption des nitrates sur Ba d'une façon satisfaisante. Mais nous avons trouvé différence entre la capacité maximale d'adsorption calculée en utilisant ce modèle et la capacité expérimentale (tableau 22). Et les valeurs des trois types d'erreurs calculées sont pratiquement faibles. Le paramètre adimensionnel R_L est inférieur à 1, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Tableau 22. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Ba.

Langmuir	q_m (mg/g)	R_L	R^2	Erreurs		
				RMSE	SEE	X^2
Eau distillée, ($C_0= 50$ mg/L), Ba	1,9856	0,2808	0,7697	0,000576	1,98805 * 10^{-6}	1,66175 * 10^{-6}

V.4.2.2.2. Isotherme de Freundlich

Les résultats de l'isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates ont été modélisés sur les hypothèses de Freundlich. La courbe de l'ajustement linéaire selon le modèle de Freundlich est donnée dans la figure 52. Les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 23.

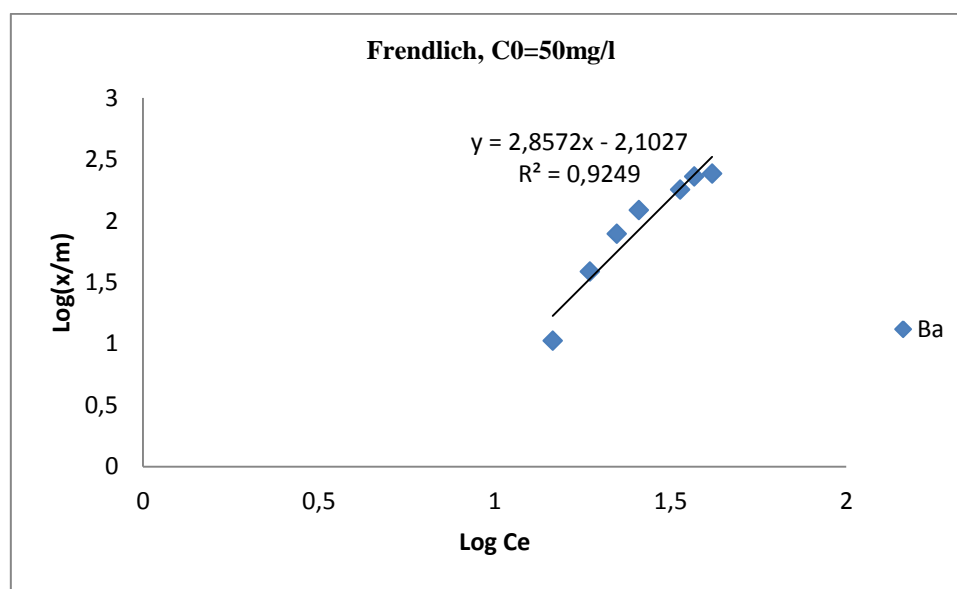


Figure 52. Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur Ba par l'équation de Freundlich.

A travers ce résultat nous avons remarqué que la valeur de coefficient de détermination est élevée ($R^2 = 0,9249$). Nous trouvons que les valeurs de l'exposant de Freundlich n_f est entre 0 et 10 ($n_f = 0,349$), ce qui montre que l'adsorption est plus favorable. Et les valeurs des erreurs statistiques sont faibles (tableau 23).

Tableau 23. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Ba.

	Freundlich	n_f	K_f	R^2	Erreurs		
					RMSE	SEE	X^2
Eau distillée, $C_0 = 50\text{mg/L}$, Ba		0,349	0,007894	0,9249	0,00757	3,61737 * 10^{-6}	0,000287

V.5. Conclusion

A ce chapitre nous avons étudié l'adsorption des nitrates sur le charbon actif en poudre (CAP) et la bentonite de Mostaganem à l'état brut (Bb) et activée (Ba) par acide chlorhydrique (HCl).

Les résultats obtenus ont montré que :

- Le temps d'équilibre entre les trois adsorbants et l'adsorbat est 60 munit.
- La quantité des nitrates adsorbée à l'équilibre 11,821 mg/g pour CAP et 9,775 mg/g et 9,648 mg/g pour la bentonite brute et activée.
- Le modèle de pseudo-second est le modèle adéquat pour décrire l'adsorption des nitrates sur Ba, le modèle de pseudo-primaire ordre décrire l'adsorption sur CAP et Bb.
- Le pH, la masse d'adsorbant et la teneur initiale en nitrates affectent sur l'adsorption.
- L'isotherme d'adsorption est représentée par les équations de Langmuir et Freundlich.

Nous conclure de la comparaison des résultats que le charbon actif en poudre (CAP) est celui qui adsorbe des nitrates plus que la bentonite brute et activée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant notre travail, nous avons étudié l'amélioration du processus d'adsorption pour éliminer les polluants indésirables des eaux naturelles. Notre objectif principal de cette étude était d'éliminer les nitrates présents dans l'eau par adsorption sur charbon actif et bentonite en étudiant les différents coefficients de réaction sur le mécanisme d'adsorption. Des tests d'adsorption ont été réalisés sur des solutions artificielles (eau distillée) par des matériaux absorbants tels que le charbon actif (CAP) et bentonite Mostaganem à l'état brut (Bb) et activé chimiquement (Ba) par (HCL).

Dans la première partie de notre travail, nous avons fait un premier temps une recherche bibliographique sur les nitrates et à leurs effets sur l'homme et l'environnement, la raison de leur retrait de l'eau potable. Deuxièmement, nous avons passé en revue les différents aspects théoriques de l'adsorption en détail dans la modélisation d'équilibre cinématique et d'adsorption pour décrire le phénomène d'adsorption. Enfin, nous avons fourni un état des connaissances sur le charbon actif et la bentonite et leurs utilisations comme adsorbants dans le traitement de l'eau destinée à la consommation humaine.

Quant à la deuxième partie de la thèse, elle visait à présenter le protocole expérimental suivi et à discuter des résultats d'adsorption que nous avons réalisés. Au début, nous avons décrit la préparation des solutions mères et les propriétés physiques et chimiques de l'eau utilisée, ensuite décrit les méthodes de dosage et les principales caractéristiques des Matériaux absorbants et du contaminant utilisé, et nous avons également étudié l'effet de certains paramètres sur l'adsorption tels que le temps d'agitation et le pH. Pour le milieu et le rapport adsorbat/adsorbant, des modèles d'adsorption cinétique et isotherme ont été appliqués.

A travers les résultats du test sur charbon actif (CAP), nous avons remarqué que le charbon en poudre a une grande efficacité pour éliminer les nitrates, avec une valeur de (11,821 mg/g), dans l'eau distillée.

L'étude cinétique a prouvé que l'adsorption du charbon actif est un processus assez compliqué. Les données expérimentales sont décrites par un modèle de pseudo-second ordre et le mécanisme d'adsorption se déroule en deux étapes distinctes.

Conclusion générale

Quant à l'effet des paramètres de réaction, nous avons remarqué que les valeurs du pH de la solution, de la dose de charbon actif et de la concentration de polluants affectent fortement le processus d'adsorption, ce qui affecte les taux d'élimination.

Des données expérimentales ont montré que l'adsorption isotherme sur charbon actif correspond du modèle de pseudo- premier ordre. Les meilleurs isothermes permettent une bonne description des données expérimentales d'adsorption HITL de Langmuir, Freundlich.

Des tests d'adsorption de nitrate sur la bentonite brute (Bb) de Mostaganem ont également montré après acidification (Ba), la quantité maximale absorbée était de (9,775) et (9,64) pour Bb et Ba respectivement. Ces adsorbants qui ont été testés ont prouvé leur efficacité à éliminer les nitrates.

Comme le montre l'analyse des études cinétiques, le pseudo-modèle du second ordre est le modèle le plus approprié pour représenter les données d'absorption sur la bentonite (Ba) et le pseudo-modèle du premier ordre pour (Bb).

L'étude de l'effet du pH et de la dose du lisier a montré que les paramètres de réaction affectent fortement le processus d'adsorption et d'isotherme d'adsorption. Les résultats des équations de Langmuir et Freundlich ont également parfaitement illustré la description des données d'adsorption.

Grâce à notre comparaison de tous les résultats des études cinétiques, nous avons conclu que le charbon actif absorbe mieux que la bentonite pour élimination des nitrates.

À travers les expériences et les études que nous avons menées, nous proposons de rechercher de nouveaux adsorbants performants et à faible coût, et de préconiser des moyens faciles d'éliminer les nitrates des eaux souterraines, en particulier les puits, caractéristique dominante de notre région, et d'éduquer la population. Sur la nécessité d'appliquer ces technologies pour traiter les eaux souterraines à proximité des lieux agricoles.

Les références

- [1] **OMS. 2008.** Organisation mondiale de la Santé. *Nitrate and nitrite in Drinking-water, Background document for development of WHO, Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva.*
- [2] **JORA (JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE). 2011.** *Décretexécutif du 19 Juin2011.N° 34, Algérie.*
- [3] **INVS. 2016.** Santé publique de France, Institut de veille sanitaire, Histoire-etat-des-lieux-surveillance-épidémiologique. Sur le site. <http://invs.santepubliquefrance.fr/>.
- [4] **SANTE CANADA. 2013.** Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique — Le nitrate et le nitrite. Bureau de la qualité de l'eau et de l'air, Direction générale de la santé environnementale et de la sécurité des consommateurs, Santé Canada, Ottawa (Ontario). (Numéro de catalogue H144-13/2-2013F-PDF).www.santecanada.gc.ca/eauqualite.
- [5] **ADAM, J. W. H. Health. 1980.** «Aspects of Nitrate in Drinking-water and possible Means of Denitrification (Literature Review) ». *National Institute for Water Research, Coundl for Sdentific and Industrial Research, P. O. Box 395, Pretoria, 0001. Water SA Vol. 6 No.2 April 1980.*
- [6] **BANAS, D et LATA, J. 2006.** « *Les nitrates* ». *Rapport, Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution Université Paris-Sud. UMR 8079 - CNRS/ENGREF/Univ. Paris- Sud ; Bât 362 ; F-91405 Orsay Cedex France.*
- [7] **HEMICH MARWA, HICHAR RAWDHA et HOUICHI IMANE. 2018.** « contribution à l'étude de la contamination des eaux souterraines à usage agricole par les nitrates dans la plaine de Boussâada (sud-Est Algérien) » **MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, Intitulé.**
- [8] **MARIE-ODILE RATEL. 1992.** « Élimination des nitrates des eaux potables ». Office International de l'Eau SNIDE. Document technique. FNDAE, Hors-série N°4, France.

- [9] **GERMON JEAN-CLAUDE. 2019.** « Les nitrates dans l'environnement ». Encyclopédie de l'environnement. 06-02-2019.<https://www.encyclopedie-environnement.org/vivant/les-nitrates-dans-lenvironnement/>.
- [10] **RAMADE FRANÇOIS. 1998.** « *Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau* ». Editions economica. Dunod, Paris.
- [11] **SCHUDEBOOM, L.J. 1993.** « Nitrates et nitrites dans les denrées alimentaires ». Rapport de Comité d'Experts pour le contrôle sanitaire des denrées alimentaires. Éditions du Conseil de l'Europe, p128.
- [12] **ALOUANE HIND. 2012.** « Evaluation des teneurs en nitrates dans les sols et dans les eaux captées et émergentes en zones à vocation agricole. Impact des nitrates sur la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ». Mémoire de magistère. Université de Constantine. Algérie.
- [13] **BOUGHERARA HASSINA. 2010.** « LA DENITRIFICATION PAR L'UTILISATION D'UNE CULTURE MIXTE ». Ministère de l'enseignement supérieur Et De la Recherche scientifique Université Mentouri Constantine Faculte Des Sciences Exactes departement De Chimie ». <http://bu.umc.edu.dz./thèses/chimie/BOU5615.pdf>.
- [14] **CASELLAS, M., DAGOT, C et BAUDU, M. 2002.** « Stratégies d'élimination de l'azote d'un effluent urbain dans un réacteur discontinu séquentiel (SBR) ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 15 (4), 749–765. <https://doi.org/10.7202/705479ar>.
- [15] **BRIKA ILHAM et BELBALI DJELLOUL. 2017.** « Etude de caractérisation d'une argile et son pouvoir d'adsorption des nitrates ». Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique universite d'Adrar, departement des sciences de la matière.
- [16] **CHEBEKOUÉ SANDRINE FLEUR. 2008.** « Évaluation du risque cancérigène associé à la contamination de l'eau potable de puits municipaux par les nitrates/nitrites dans certaines régions rurales du Québec ». Département de santé environnementale et santé au travail Faculté de Médecine.
- [17] **ENVIRONNEMENT CANADA. 1997.** Méthode d'essai biologique. Essai de survie et de croissance des larves dulcicoles chironomes (*Chironomus tentans* ou

Chironomus riparius) dans les sédiments. Série de la Protection de l'environnement, Rapport SPE 1/RM/32. Ottawa, 133 p.

[18] OMS. 1997. Organisation mondiale de la Santé. *Health and Sustainable Development, Programmes on Health and Environment World Health Organization, Genève.*

[19] MILLER, T.W., CHAIET, L., COLE, D.J., COLE, L.J., FLOR, J.E., GOEGELMAN, R.T., GULLO, V.P., JOSHUA, H., KEMPF, A.J et, W.R. 1979. Avermectins, new family of potent anthelmintic agents: isolation and chromatographic properties. *Antimicrob Agents Chemother.* Vol.15, No.3, pp. 368–371.

[20] LACROIX ANNE et BEAUDOIN NICOLAS. 2007. « Désintensification et préservation des ressources naturelles (eau et sols) ». Dossier de l'environnement de l'INRA n°24, pp. 83-85.

[21] MAMMERI LAMIA. 2007. « Etude De La Reaction De Denitrification Par L'utilisation Du Succinate De Sodium Comme Source De Carbone ». Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique Université Mentouri Constantine Faculté Des Sciences Exactes Département De Chimie.

[22] HAMAIDI, M.S., HMAIDI, F. ZOUBIRI, A., BOUAKLIL, F et DHAN, Y. 2009.« Etude de la Dynamique des Populations Phytoplanctoniques et Résultats Préliminaires sur les Blooms Toxiques à Cyanobactéries dans le Barrage de Ghrib (Ain Defla-Algérie) ». *European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.32 No.3 (2009).* pp. 369-380. <http://www.eurojournals.com/ejsr.htm>.

[23] BORDJIBA, O., BEKHOUCHE, F., HASSINE, A et DJENIDI, R. 2009. « Impact de la pollution par les hydrocarbures sur la qualité des eaux usées dans la région de skikda (Nord- Est Algerian) ». *European Journal of Scientific Research ISSN 1450-216X Vol.26 No.1 (2009).*pp. 87-97.

[24] SALEM, Z., LEBIK H., CHERAFA, W. K et ALLIA, K. 2007. *Valorisation of olive pits using dénitrification. Desalination 204 (2007).* pp. 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.04.025>.

[25] CHABOUR, N. 2004. La surexploitation des eaux souterraines dans les plaines littorales: nappe de Telezza dans la région de Collo Nord-Est Algérien. *Sciences & technologie*

BN°22. Décembre 2004. pp 127-132.

[26] **BAALI, F., ROUABHIA, A., KHERICI, A., DJABRI, L., BOUCHAOU, L et HANI, A. 2007.** « Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. *Cas de la cuvette de Chéria (NE Algerien)* ». *Estudios Geológicos*, 63 (2) julio-diciembre 2007, pp 127-133.

[27] **CE (COMMUNAUTE EUROPEENNES). 2003.** *Directive 2003/40/CE de la commission du 16 mai 2003, la commission des communautés Européennes, Luxembourg.*

[28] **UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1991.** *National primary drinking water regulations; Final rule, In Federal Register Part II (40 CFR Parts 141, 142 and 143, January 1991), p. 3526-3597.*

[29] **ERRAIS EMNA. 2011.** « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques », UNIVERSITE DE STRASBOURG Laboratoire d'Hydrologie et deGéochimie de Strasbourg (UMR7517).

[30] **STEPHANIE MARSTEAU. 2006.** « Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail ». Département ingénierie des procédés. Inrs. ED 4263.

[31] **BANRO CORPORATION LTD. 2019.** Site d'exploitation de Namoya, La lixiviation de l'or ou de l'argent, c'est comme le café dans une cafetière ! Sauf que ce n'est pas de l'eau,mais du cyanure qui est utilisé pour extraire l'arôme doré..., <https://www.thierryregards.eu/2019/06/banro-lixiviation-cyanure-mines-extraction-or-gold-kivu-twangiza-namoya/>.

[32] **ENEA GIOVANNI BONFANTI et FREDERIC SCIACCA. 2008.** *Le processus d'Adsorption dans le traitement des eaux industrielles- Transcription de la présentation : Le processus d'Adsorption dans le traitement des eaux industrielles. 20 mars 2008. EPFL-SSIE. <https://slideplayer.fr/slide/1628540/>.*

[33] **KOLLER EMILIAN. 2009.** *Aide-mémoire Génie chimique. 3^e édition. Dunod, Paris.*

[34] **WORCH ECKHARD. 2012.** «*Adsorption Technology in Water Treatment*». *Fundamentals, Processes, and Modeling, Germany. Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin, 345 p.*

https://westerntechvn.com.vn/pic/FileLibrary/Adsorptio_637012930006004862.pdf.

[35] **BOUALLA NABILA ET AHMED BENZINE. 2011.** « étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argile activées et non activées de la sebka d'Oran ». Afrique SCIENCE 04(2) (2011)56-73.

[36] **KROU N'GUESSAN JOACHIM. 2010.** « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ». Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse. France. Le 12 Mars 2010.

[37] **JULIEN BEUTIER. 2014.** « Les forces de Van der Waals et le Gecko ». Culture Sciences-Chimie. Chimie du vivant. Publié le 15.02.14. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-du-vivant/les-forces-de-van-der-waals-et-le-gecko>.

[38] **MOULAY-RACHID BABAA. 2004.** « Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois ». Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. 07 décembre 2004. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2004_0239_BABAA.pdf.

[39] **HADJ SALAH NADJET. 2012.** « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. ». THÈSE Pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE. L'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine.

[40] **SLASLI MOHAMMED ABDELASSAT. 2002.** « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ». Physicien diplômé de l'université de Namur pour l'obtention du grade de Docteur ès Sciences Chimie-Physique. DÉCEMBRE 2002.

[41] **GOURDON, R. 1997.** « Etude De L'adsorption-Désorption De Polluants Organiques Dans Les Sols ». Approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. étude n° 94-0404/3a. février 1997.

[42] **CLAIRE LAULHE. 2018.** L3 Physique et Applications -Structure de la matière. – Chapitre II–Les différents types de liaisons et leur influence sur les structures. <http://hebergement.u-psud.fr/13papp/wp-content/uploads/2018/01/Chapitre-II.pdf>.

[43] **GHERBI NAIMA. 2008.** « Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels ». Thèse DU DOCTORAT EN SCIENCES EN GENIE DES PROCEDES. Université de Constantine. Algérie.17/12/2008.

[44] **BOUTAREG KHADIJA et ERROUKRMA FATIHA. 2018.** « Préparation d'un charbon actif à partir de déchets synthétique (pneu) et application dans l'adsorption du Phénol ». UNIVERSITÉ de BLIDA 1, Département de Génie des Procédés, Mémoire de MASTER EN GENIE DES PROCEDES.

[45] **KHELIEL OUSSAMA. 2014.** « Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines ». Mémoire Magister en : Hydraulique. Université Mohamed Khider–Biskra Faculté.

[46] **KHELIFI OMAR. 2020.** « procédès de séparation par Adsorption » Université Ahmed Draia Adrar, Génie chimique, chapitre 4, .4/2/2020, https://elearning.univ-adrar.edu.dz/pluginfile.php/11057/mod_resource/content/2/Chapitre%20III.pdf.

[47] **ETTLILI NABIL. 2008.** « Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en poste-combustion ». Thèse de doctorat en génie des procédés et des produits, Université de Lorraine. France.

[48] **FADI AL MARDINI. 2008.** « Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles ». Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau. Université de Poitiers, France.

[49] **FOLLIVI KLOUTSE A YEVIDE. 2015.** « Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène ». Université Du Québec, L'université Du Québec A Trois Rivières. Aout 2015.

[50] **KHALFAOUI AMEL. 2012.** « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane ». Université Mentouri De Constantine.

Thèse. Du Doctorat En Sciences En Génie Des Procèdes.

[51] **OUAKOUAK, AK et YUCEF, L. 2016.** « Adsorption des Ions Cu²⁺ Sur Un Charbon Actif en Poudre et Une Bentonite Sodique. Adsorption Of Cu²⁺ Ions On Powder Activated Carbon And A Sodique Bentonite ». Département d'Hydraulique, Université d'El Oued, El Oued, Algérie. *Larhyss Journal*, 27(2016), 39-61.

[52] **BOUGDAH NABIL. 2007.** « Etude De L'adsorption De Micropolluants organiques Sur La Bentonite ». Mémoire De Magister. En Chimie. Université de SKIKDA.

[53] **KOURAS SOFIA. 2018.** Chimie des Surfaces et Catalyse. Cours & Exercices. Maitre de Conférences B au Département de chimie. UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BEN YAHIA -JIJEL. <http://docplayer.fr/190449531-Chimie-des-surfaces-et-catalyse.html>.

[54] **KILPIMAAA SARI., HANNA RUNTTIA., TEIJA KANGASA., ULLA LASSIA et TOIVO KUOKKANEN. 2015.** «Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 21 (2015) 1354-1364. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.006>.

[55] **BANSAL et Al. 1988.** «Activated Carbon Adsorption». CRC Press Taylor & Francis Group. USA, (2005).

[56] **DAINES CATHERINE et BOZKAYA BENGÜ. 2008.** « Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires », Anjou Recherche, Centre de Recherche sur l'Eau, Rapport, Cedex, Paris.

[57] **GUESMIA CHERIFA YASMINE. 2017.** « ETUDE DE LA CINETIQUE DE L'ADSORPTION DU VERT DE MALACHITE SUR UN ADSORBANT A BASE DE GRAINS DE CITROUILLE ». Université Badji Mokhtar-Annaba. MEMOIRE de MASTER.

[58] **LU JINYAN. 2005.** « ETUDE COMPARATIVE SUR LES CHARBONS ACTIFS ». SYNTHÈSE TECHNIQUE. ENGREF Centre de Montpellier. OFFICE INTERNATIONAL DE L'EAU – SNID. Février 2005.

[59] **CLAIRE, C. 2018.** « Le charbon actif, vous connaissez ? ». Magazine by greenweez. 21 février 2018. <https://www.greenweez.com/magazine/le-charbon-actif-vous-connaissiez-11899/>.

[60] **BOUZIANE NOUZHA. 2007.** « Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre ». Memoire Presente En Vue De L'obtention Du Diplome Demagister En Chimie. Le 30mai 2007.

[61] **BENTAHAR YASSINE. 2016.** « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse ». THESE pour obtenir le titre de Docteur en Sciences de l'UNIVERSITE de Nice- Sophia Antipolis. Le 28 octobre 2016.

[62] **BOUGDAH NABIL. 2016.** « Possibilité de rétention de micropolluants de type pesticides sur des adsorbants naturels ». Thèse Doctorat en sciences. Université du 20 Août 1955-Skikda.

[63] **KAFI NASSIMA. 2013.** « Traitement des eaux usées de Touggourt par l'argile de Bildet Omar ». MASTER ACADEMIQUE. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA. Le 25/06/2013.

[64] **STEPHANIE SORIEUL. 2003.** « Étude des effets d'irradiation dans les montmorillonites ». Application au stockage des déchets radioactifs. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, 2003. Français. Tel-00662404.

[65] **KANOURI RIMA et LABIDE ABDELHAMID. 2013.** « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia ». Mémoire MASTER ACADEMIQUE. UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.

[66] **NEJI SOUMAYA BOUGUERRA., MAHMOUD TRABELSI et MOHAMED HEDI FRIKHA. 2009** « ACTIVATION D'UNE ARGILE SMECTITE TUNISIENNE À L'ACIDE SULFURIQUE : RÔLE CATALYTIQUE DE L'ACIDE ADSORBÉ PAR L'ARGILE ». Journal de la Société Chimique de Tunisie, 2009,11, 191-203 .

[67] **ZEN SOUMIA. 2016.** « Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est- Algérien ». Application à l'adsorption des colorants de tannerie ». THÈSE DE

DOCTORAT Troisième Cycle LMD. Université 8 mai 1945 de Guelma.

[68] **BENARIMA ABD EL HAKIM et KOUADRI MOULAY. 2017.** « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs ». MÉMOIRE MASTER ACADEMIQUE. UNIVERSITÉ KASDI MERBAHOUGLA.

[69] **BARANI DJAMEL. 2011.** « Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide ». MÉMOIRE En vue de l'obtention DU DIPLOME DE MAGISTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS. UNIVERSITÉ LARBI BEN M'HIDJOU EL BOUAGHI. Promotion 2011.

[70] **ELENA FERNANDEZ IBAÑEZ. 2002.** « ETUDE DE LA CARBONISATION ET L'ACTIVATION DE PRÉCURSEURS VÉGÉTAUX DURS ET MOUS ». Université De Neuchâtel. Décembre 2002.

[71] **BANSAL ROOP CHAND et GOYAL MEENAKSHI. 2005** « *Activated Carbon Adsorption* ». CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL 33487-2742. 2005.(eBook - PDF).

[72] **JORDI LLADÓ VALERO. 2015.** « Adsorption of organic and emerging pollutants on carbon materials in aqueous media ». Environmental implications. UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA Doctoral Programme in Natural Resources and Environment. November 2015.

[73] **GUEDIDI HANEN. 2016.** « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques ». Chimie organique. Université de Tunis El Manar, 2015. Français. NNT : 2015GREAA003. Tel-01407242.

[74] **CAZALET MARIE LOUSTAU. 2012.** « Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques ». Thèse de doctorat en chimie, INSA Lyon, France.

[75] **DJEBBAR MUSTAPHA. 2014.** « Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants ». Thèse de doctorat en chimie des matériaux, Université d'Oran. Algérie.

[76] **DIAFI M. 2013.** « Synthèse et propriétés physiques d'oxyde mixtes à base de lanthane calcium et aluminium ». Thèse de doctorat en génie chimique. Université de

Biskra. Algérie.

[77] **RAMACHANDRAN PARIMALAM, VAIRAMUTHU RAJ et PONNUSAMY SIVAKUMAR. 2011.** « Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive orange 16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L.) Carbon ». *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, Vol. 6 (11), pp.15-26.

[78] **BABAKHOUYA NAOUAL. 2010.** « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels ». Mémoire de magistère en génie de l'environnement, Université M'Hamed Bougara Boumerdès. Algérie.

[79] **OUAKOUAK ABD EL KADER, YUCEF LEILA et ACHOUR SAMIA. 2013.** « Élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre ». *Courrier du Savoir Scientifique et Technique*, n°17, pp 93-97, Université de Biskra, Algérie.

[80] **COUSIN S. 1980.** « Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation ». Thèse den Doctorat 3 ème cycle, Université paris V. France.

[81] **BEKELE W., FAYE G., FERNANDEZ N. 2014.** « Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay ». *International journal of research in pharmacyand, BATHEJA* Vol. 4 (1), pp.192-201.