

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables
Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie Chimique

Thème :

**L'étude de La Fixation des nitrates présentes dans l'eau
par argile acidifier ou bien par le charbon actif**

Préparé par :

Mlle. BENMERIAMA Fayza

Mlle. AGUID Fatma Zohra

Membres de jury d'évaluation :

| | | | |
|-----------------------------|---------------------|------------|--------------------|
| M. Moulay ali ail | Président | Pr. | Univ. Adrar |
| M. Hadidi abdelkader | Encadreur | MRA | Univ. Adrar |
| M. Chadli samir | Co-encadreur | MCB | Univ. Adrar |
| M. Tahri Ahmed | Examineur | MAA | Univ. Adrar |

Année Universitaire : 2021/2022



شهادة الترخيص بالإيداع

حديدي عبد القادر

انا الأستاذ(ة):

المشرف مذكرة الماستر الموسومة بـ: *L'étude de la fixation des nitrates*
presentant dans d'eau par d'argile ou bien par
le charbon actif.

من إنجاز الطالب(ة): *عقيد خاطبة الزوراء*

و الطالب(ة): *بن مريامة خايدة*

كلية: *العلوم والتكنولوجيا*

القسم: *محرقات والطاقات المتجددة*

التخصص: *هندسة كيميائية*

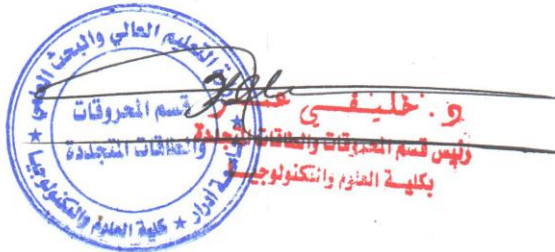
تاريخ تقييم / مناقشة: *07/06/2022*

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين
النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
وبإمكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والإلكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في: *07 جويلية 2022*

مساعد رئيس القسم:



Remerciement

*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 et Mr Chadli Samir** pour nous encadrer et pour nous avoir fournir des conseils et des direction nécessaires pour mener à bien ce travail, Nous remercions à la fois **M. Moulay Ali Ali** et*

***M. Tahri Ahmed** pour la correction du mémoire; qu'Allah le récompensé avec bonté en notre faveur.*

- *A tout ceux qui nous ont honorés de leurs dons scientifiques les esention et professeurs.*
- *Et chaque professeur du département des sciences, il nous a gentiment accueillis est nous a aidés , même mot.*
- *Nous n'oublions pas non plus le mèrite 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.

A decorative golden floral border with intricate scrollwork and leaf patterns, framing the central text. The border is symmetrical and features a central floral motif at the top and bottom.

Dédicaces

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

*A mes parents (ahmed ,khadija) qui m'ont permis de
découvrir cet univers,*

*A mes chers frères (Gano et Aziz) et mes chères
sœurs, (Fati, Aya, Noor)*

A tous mes collègues et amis,

A tous ceux que j'aime.

Fayza

☀️ *Dédicaces* ☀️

*Du fond de du cœur, Je dédie ce modeste travail en
signé reconnaissances et de respect:*

*A mes parents (Aida, Mohemmed) qui m'ont permis de
découvrir cet univers,*

*A mes chers frères et mes chères sœurs, (Karima et
Tofik)*

A tous mes collègues et amis,

A tous ceux que j'aime.

Fatma Zohra



sommaire

| | |
|-----------------------------|---|
| Liste des figures..... | |
| Liste des photos | |
| Liste de tableaux | |
| Liste de abréviation..... | |
| Résumé | |
| Introduction Générale | I |

partie bibliographique

Chapitre I : la recherche bibliographie sur les nitrates

| | |
|--|----|
| I.1.Introduction..... | 3 |
| I.2.Les nitrates et caractéristiques | 3 |
| I.3.Origine des nitrates..... | 4 |
| I.4.Les nitrates dans l’atmosphère..... | 7 |
| I.5.Présence des nitrates dans les aliments..... | 7 |
| I.6.Les nitrates dans les sols..... | 8 |
| I.6.1. Les processus favorisent la présence de nitrates dans le sol..... | 9 |
| I.7.Nitrates dans les pluies..... | 10 |
| I.8.Présence des nitrates dans les eaux..... | 11 |
| I.8.1. Le nitrate dans les eaux naturelles..... | 11 |
| I.8.2.Les nitrates dans les eaux d’alimentation..... | 12 |
| I.8.3.Les procédés d’élimination de nitrates dans l’eau potable..... | 12 |
| I.9.Les effets des nitrates..... | 13 |
| I.9-1.Effet sanitaire..... | 13 |
| I.9.1.1.La méthémoglobinémie..... | 13 |
| I.9.1.2-Pouvoir cancérigène..... | 14 |
| I-9-1-3-D’autres conséquences..... | 14 |

| | |
|--|----|
| I-9-2-Les effets écologiques..... | 15 |
| I-9-2-1-L'effets sur la faune aquatique..... | 15 |
| I.9.2.2.Le phénomène d'eutrophisation..... | 15 |
| I.10.le problème de nitrate dans la région d'Adrar..... | 16 |
| I-10-1-évolutions des nitrates dans les eaux d'Adrar | 17 |
| I-11-Réglementation actuelle | 18 |
| I.12.Contamination des eaux par les nitrates en Algérie..... | 19 |
| I.13.Valeurs limites pour les nitrates..... | 20 |
| I.14. Elimination des nitrates par adsorption..... | 25 |
| Conclusion..... | 26 |

Chapitre II: Aspects théoriques de L'adsorption

| | |
|---|----|
| II.1.Introduction..... | 28 |
| II.2.Théorie de l'adsorption..... | 28 |
| II.2.1.Définition..... | 28 |
| II.2.2.Principe générale de l'adsorption..... | 29 |
| II.2.3.Description de processus d'adsorption..... | 30 |
| II.2.3.1.Théorie de la couche mono moléculaire..... | 30 |
| II.2.3.2.Théorie de la couche multimoléculaire..... | 30 |
| II.2.3.3.Théorie de la condensation pelliculaire..... | 30 |
| II.2.4.Aspect quantitatif d'absorption..... | 30 |
| II.3.Physisorption ET chimisorption..... | 31 |
| II.3.1Type d'adsorption..... | 31 |
| II.3.1.1.Adsorption physique..... | 31 |
| II.3.1.2.L'adsorption chimique..... | 32 |
| II.4.Etude du mécanisme d'adsorption..... | 32 |
| II.4.1.Etape d'adsorption..... | 32 |
| II.4.2.Cinétique d'adsorption..... | 33 |

| | |
|---|----|
| II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption..... | 34 |
| II.4.3.1. Model pseudo-premier ordre..... | 35 |
| II.4.3.2. Model pseudo-second ordre..... | 35 |
| II.5. Etude de l'équilibre d'adsorption | 36 |
| II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption..... | 36 |
| II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption..... | 37 |
| II.5.2.1 Modèle de Langmuir..... | 38 |
| II.5.2.2. Modèle de Freundlich..... | 38 |
| II.6. Validation des isothermes (calcul des erreurs)..... | 38 |
| II.7. Facteurs influençant l'adsorption..... | 39 |
| II.7.1. Surface spécifique..... | 39 |
| II.7.2 .Porosité..... | 40 |
| II.7.3 .Nature de l'adsorbat..... | 40 |
| II.7.4 .Polarité..... | 40 |
| II.7.5. la valeur de pH..... | 40 |
| II.8. Application de l'adsorption en phase liquide..... | 40 |
| II.9. Conclusion | 41 |

Chapitre III :La charbon actif et Bentonite

| | |
|---|----|
| III-1-Introduction..... | 43 |
| III-2-Les argiles | 43 |
| III-2-1-Définition..... | 43 |
| III-3-Utilisation des argiles dans le domaine de traitement des eaux..... | 44 |
| III-4-Structure des matériaux argileux..... | 44 |
| III.4.1. Le Feuillet..... | 47 |
| III.4.2.1 Empilement ordonné..... | 47 |
| III.4.2.2 Empilement semi-ordonné..... | 48 |
| III.4.2.3 Empilement désordonné..... | 48 |

| | |
|--|----|
| III.4.2 La particule primaire..... | 48 |
| III.4.3 L'agrégat..... | 48 |
| III-5-Classification d'argiles..... | 49 |
| III-5-1-Les montmorillonites..... | 52 |
| III.5.2-Bentonites naturelles..... | 52 |
| III.5.3. Bentonites activées | 53 |
| III.5.4.Propriétés physico-chimique des argiles..... | 54 |
| III.5.5.Hydratation et gonflement..... | 54 |
| III.5.6.Capacité d'échange cationique..... | 55 |
| III-5-6-Surface spécifique..... | 55 |
| III.6.Utilisation du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux..... | 56 |
| III-7-Origine du charbon..... | 58 |
| III-8-Procédé fabrication du charbon actif..... | 58 |
| III-8-1-Carbonisation..... | 59 |
| III-9-Propriétés du charbon actif..... | 59 |
| III-9-1-Propriétés texturales..... | 59 |
| III.9.2Propriétés chimique..... | 60 |
| III.10.Regénération du charbon actif..... | 61 |
| III.11 Conclusion..... | 61 |

Partie Expérimentale

Chapitre IV:Procédure expérimentale et Résultats et Discussions

| | |
|---|----|
| IV.1.Introduction..... | 65 |
| IV.2.La préparation de solution mère de nitrates..... | 65 |
| IV.2.1.3.Dosage dans l'échantillon..... | 68 |
| IV.3.Caractéristique des adsorbants testés..... | 69 |
| IV.3.1.Charbon active en poudre | 69 |

| | |
|---|----|
| IV.3.2. argile d'Adrar..... | 69 |
| IV.4. Techniques d'analyse des adsorbants testés..... | 70 |
| IV.4.1. Diffraction des rayons X..... | 70 |
| IV.4.2 Les résultats de l'analyse DRX..... | 71 |
| IV.5. Spectromètre infrarouge (IR)..... | 71 |
| IV.5.1 Résultats de l'analyse IR..... | 71 |
| IV.6. Adsorption des nitrates sur CA..... | 73 |
| IV.6.1. Étude cinétique..... | 73 |
| IV.6.1.1. Effet du temps d'agitation..... | 73 |
| IV.6.1.2 Analyse de la courbe cinétique..... | 75 |
| IV.6.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre..... | 76 |
| IV.6.1.2.2. Model de pseudo-second ordre..... | 76 |
| IV.6.1.3 Influence du pH de la solution..... | 77 |
| IV.6.1.4 Étude du rapport nitrates /charbon actif..... | 79 |
| IV.6.1.4.1. Effet de la dose de charbon actif..... | 79 |
| IV.6.1.4.2. Effet de la teneur initiale en nitrates..... | 81 |
| IV.6.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates..... | 83 |
| IV.6.2.1. Isotherme d'adsorption..... | 83 |
| IV.6.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates..... | 83 |
| IV.6.3.1. Isotherme de Langmuir..... | 83 |
| IV.6.3.2 Isotherme de Freundlich..... | 84 |
| IV.7. Essais d'adsorption des nitrates sur l'argile..... | 85 |
| IV.7.1 Étude cinétique..... | 85 |
| IV.7.1.1 Effet du temps d'agitation..... | 85 |
| IV.7.1.2 Analyse de la courbe cinétique..... | 87 |
| IV.7.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre..... | 87 |
| IV.7.1.2.2. Model de pseudo-second ordre..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| IV.7.1.3. Influence du pH de traitement..... | 89 |
| IV.7.1.4. Étude du rapport nitrates /Aa..... | 90 |
| IV.7.1.4.1. Effet de la dose de Aa..... | 90 |
| IV.7.1.4.2 L'effet de la teneur initiale en nitrates..... | 92 |
| IV.7.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates..... | 93 |
| IV.7.2.1. Isotherme d'adsorption..... | 93 |
| V.7.2.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de nitrates..... | 94 |
| IV.7.2.1.1. Isotherme de Langmuir..... | 94 |
| IV.7.2.1.2. Isotherme de Freundlich..... | 95 |
| IV.8. Conclusion..... | 96 |
| Conclusion générale..... | 97 |
| Références | 100 |
| Résumé..... | 105 |

Liste de figure

| | |
|---|----|
| Figure. 1. composé de nitrate..... | 04 |
| Figure. 2. Les principes reactions du cycle de l'azote..... | 05 |
| Figure. 3. Cycle de l'azote..... | 07 |
| Figure. 4. les nitrates dans les aliments..... | 08 |
| Figure.5. Carte de répartition des nitrates de la région d'Adrar..... | 17 |
| Figure. 6. Le phénomène de l'adsorption..... | 29 |
| Figure.7. Termes de base pour l'adsorption (Worch, 2012)..... | 29 |
| Figure.8. les Etape d'adsorption..... | 33 |
| Figure. 9. Les types des isothermes d'adsorption..... | 36 |
| Figure.10. surface spécifique..... | 40 |
| Figure. 11. Eléments structuraux de couche octaédrique et couche tétraédrique..... | 46 |
| Figure. 12. Structure moléculaire des argiles..... | 47 |
| Figure. 13. les unites: le feuillet, la particule et l'agrégat..... | 47 |
| Figure. 14. Empilements des feuillets dans les minéraux homogènes..... | 48 |
| Figure 15. Modes d'associations supposés des Feuillet de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Olphen (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord..... | 48 |
| Figure.16. structure Les montmorillonites..... | 52 |
| Figure. 17. Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydraté..... | 55 |
| Figure. 18. Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite) | 56 |
| Figure. 19. Schéma de procédé de traitement des eaux sur lit de charbon actif..... | 57 |
| Figure.20. charbon actif en poudre..... | 57 |
| Figure.21. Charbon actif en grain..... | 57 |
| Figure.22. La Structure cristalline du graphite(a)et de structure*graphitiae*d'un charbon actif..... | 59 |
| Figure. 23. Structure des pores du charbon actif..... | 60 |

| | |
|---|----|
| Figure.24 . modèle d'un fragment d'une surface de charbon actif oxydé..... | 61 |
| Figure. 25.. exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage des nitrates en UV en eau distillée (A=f(nitrates))..... | 68 |
| Figure.26. schéma de principe de la diffraction des rayons X..... | 70 |
| Figure.27. le diagramme de diffraction des rayons X de l' argile | 71 |
| Figure.28. Résultats de l'analyse IR Charbon active en poudre..... | 72 |
| Figure39Résultats de l'analyse IR l' argile..... | 73 |
| Figure30 Résultats de l'analyse IR l' argile activé..... | 73 |
| Figure.31. évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction du temps d'agitation en distillée (CAP)..... | 74 |
| Figure.32. récapitule les paramètres calculés en appliquant..... | 76 |
| Figure. 33. Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP..... | 77 |
| Figure.34. les valeur de la quantité des nitrates en fonction de PH et le pourcentage d'élimination..... | 78 |
| Figure. 35. les valeur de la quantité des nitrates absorbé en fonction de dosage de CAP et le pourcentage d'élimination..... | 80 |
| Figure.36. les valeur de la quantités de nitrates en fonction de teneur et le pourcentage d'élimination..... | 81 |
| Figure.37. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équationde Langmuir..... | 83 |
| Figure. 38. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Freundlich..... | 84 |
| Figure. 39.Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation Aa..... | 86 |
| Figure .40. Linéarisation du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur Aa..... | 87 |
| Figure. 41. Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur Aa. | 88 |

| | |
|--|----|
| Figure. 42. variation de la quantiti des nitrates en fonction de PH et le pourcentage d'élimination de la soulution de Aa..... | 89 |
| Figure.43. effet de dosage de Aa en nitrates sur la quantiti absorbé et la pourcentage d'élimination des nitrates en Aa..... | 91 |
| Figure. 44. effet de teneur initiale en nitrates sur la quantiti absorbé et la pourcentage d'élimination des nitrates en Aa..... | 92 |
| Figure. 45. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur argile acidifiée..... | 93 |
| Figure. 46. Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur Aa par l'équation de Langmuir. | 94 |
| Figure. 47. Modélisation des isothermes l'adsorption des nitrates sur Aa par l'équation de Freundlich. | 95 |

Liste de photos

| | |
|--|----|
| Photo1. Nitrates dans les pluies..... | 11 |
| Photo2.Le phénomène d'eutrophisation dans un rivière..... | 16 |
| Photo3.les résultats..... | 67 |
| Photo4.spectrophotomètre UV utilisé pour le dosage des nitrates et le diagramme d'éthanolage..... | 67 |
| Photo5.charbon actif en poudre..... | 69 |
| Photo6.l'argile brut..... | 69 |
| Photo7 : l'appareil de diffraction de rayon X..... | 71 |
| Photo8. l'appareil spectrophotomètre infrarouge IR..... | 72 |
| Photo9. les résultat..... | 78 |
| Photo10.les résultat..... | 80 |
| Photo11.les résultat..... | 82 |
| Photo12.les résultat..... | 86 |
| Photo13.les résultats..... | 90 |
| Photo14.les résultats..... | 92 |
| Photo15.les résultats..... | 93 |

Liste de tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau1. Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol..... | 09 |
| Tableau2.L'évolution de la teneur en nitrates de quelques régions d'Adrar en fonction de temps..... | 18 |
| Tableau3.La concentration des nitrates dans différents sites en Algérie..... | 20 |
| Tableau4.Normes Algériennes pour la qualité des eaux consommation..... | 21 |
| Tableau 5.Le tableau suivant résume les principaux critères qui permettent de différencier les types d'adsorption..... | 32 |
| Tableau 6.Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1..... | 51 |
| Tableau7.la surface spécifique de quelques minéraux argileux..... | 56 |
| Tableau 8 .données de la courbe d'étalement..... | 66 |
| Tableau 9 données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates en eau distillée..... | 68 |
| Tableau10.les résultats de effet du temps d'agitation..... | 74 |
| Tableau 11.Résultat optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur CAP..... | 75 |
| Tableau 12. Les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP. | 76 |
| Tableau 13. Les paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP. | 77 |
| Tableau14.les résultats de influence du Ph de solution..... | 78 |
| Tableau15.les résultats de effet de la dose de charbon actif..... | 80 |
| Tableau16.les résultats de effet de la teneur initiale en nitrates..... | 81 |
| Tableau 17: Résultats de la dénitrification des solutions de fortes teneurs initiales en nitrates. | 82 |
| Tableau 18. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP..... | 84 |
| Tableau 19. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP. | 85 |
| Tableau20.les résultats de effet du temps d'agitation..... | 85 |

| | |
|---|----|
| Tableau 21. les résultats optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur Aa | 86 |
| Tableau 22. Paramètres du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur l'argile acidifiée (Aa). | 87 |
| Tableau 23. Paramètres du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur l'argile acidifiée (Aa). | 88 |
| Tableau 24. les résultats de l'influence de Ph de traitement..... | 89 |
| Tableau 25. les résultats de l'effet de la dose de Aa..... | 91 |
| Tableau 26. les résultats de la teneur initiale en nitrates..... | 92 |
| Tableau 27. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Aa..... | 94 |
| Tableau 28. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Aa. | 95 |

Liste de abréviation

| | |
|----------------------|--|
| 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 |
| mol / m ² | Mole par micromètre |
| n _a | la quantité adsorbée |
| A | la surface de l'adsorbant zone |
| 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 |
| k' | Le coefficient de vitesse de diffusion |
| 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 |
| $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ | 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 intraparticule. | le coefficient de diffusion |
| $cm^2 \cdot s^{-1}$ | Centimètre carré par seconde |
| Cm | Centimètre |
| mg/g·h | Milligramme par gramme .heure |
| g/mg | Gramme par milligramme |
| $kg \cdot kg^{-1}$ | 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 |
| $l \cdot mg^{-1}$ | 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 |
| $mol^2 \cdot kJ^{-2}$ | Mole carré par kilojoule carré |
| R | la constante universelle des gaz |
| $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ | Joule par mole. kelvin |
| T | la température absolue |

| | |
|-----------------------------|---|
| K | Kelvin |
| E | l'énergie libre moyenne de l'adsorption |
| ΔQ d'adsorption) | La chaleur d'adsorption (variation de l'énergie |
| RMSE | La racine de L'erreur quadratique moyenne résiduelle (The residual root mean square error) |
| X^2 | le test statistique du chi-carré |
| SSE errors) | la somme des erreurs quadratiques (the sum of squares |
| 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 | Nanomètre |
| μm | Micromètre |
| Å | Angström |
| AIREA | l'Association Internationale pour l'étude des argiles |
| Ce | cations échangeables |
| CEC | Capacité d'échange cationique |
| 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 |
| Aa | argile activée |
| Ab | argile brute |

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 (60 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), l'argile d'adrar acidifiée (Aa) .

Après avoir connu les propriétés de l'argile 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, Argile, Charbon Actif, Adsorption.

ملخص

المياه ذات أهمية كبيرة في الحياة واستخدامها يتطلب الامتثال لمعايير الجودة. في السنوات الأخيرة ، زادت المياه من نسبة النترات ، وفي بعض المناطق تجاوزت المعيار المعتمد (60 ملغ / لتر) ، وهو نتيجة للنفايات الصناعية وتكثيف الزراعة أو النشاط البشري بشكل عام. الزراعة هي المصدر الرئيسي لتلوث المياه بواسطة النترات بسبب استخدام الأسمدة لتحسين الإنتاج ، من الضروري إيجاد وسيلة لعلاج تلوث المياه بواسطة النترات.

هذه الدراسة للتخلص من النترات الموجودة في المحاليل المائية عن طريق عملية الامتزاز مع المساحات النشطة المساعدات (الطين النشط ومسحوق الفحم النشط) .

بعد أن عرفت خصائص الطين والفحم النشط من خلال إخضاعها إلى حيود(الاشعة اكس) الأشعة تحت الحمراء والأشعة تحت الحمراء ؛ لقد درسنا تأثير عدة عوامل للتأثير على عملية الامتزاز من أجل أن نكون قادرين على معرفة العوامل المثالية ؛ مثل الرقم الهيدروجيني ، والمحتوى الأولي للنترات ، والاختلاف الكتلي للامتصاصات المستخدمة. لجميعها أظهرت تأثيراً ملحوظاً على قدرة الامتزاز لكل مامح. لقد درسنا أيضاً حركيات الامتزاز للوصول إلى وقت التوازن ، وقمنا بتعيينه لاستخدام ترتيب pseudo-prime ونموذج الطلب الثاني. بالإضافة إلى ذلك ، تبين أن معادلة Freundlich و Langmuir تصف البيانات بشكل أفضل من متساوي الحرارة التجريبي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضاً أن مسحوق الفحم النشط هو الأكثر فعالية في القضاء على النترات.

الكلمات المفتاحية: الماء ، النترات ، الطين ، الفحم النشط ، 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 (60 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 Activated Clay Activated Charcoal Powder

After knowing the properties of Clay Activated and Charcoal Activated Powder 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, Clay Activated ,Charcoal Activated Powder, Adsorption



Introduction générale

Introduction générale

Introduction Générale

L'agriculture s'est grandement transformée dans les pays développés suite à l'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumier, associés aux cultures et à l'élevage intensifs. Cette agriculture moderne n'est pas seulement bénéfique mais aussi une des principales causes de la pollution de l'environnement, en particulier les milieux aquatiques. Ces pratiques agricoles génératrices d'un bon nombre de polluants qui peuvent être transférés dans les milieux aquatiques menacent l'équilibre des écosystèmes et la santé publique. L'utilisation intensive d'engrais chimiques ou organiques en agriculture est la cause majeure de la contamination des eaux par les ions nitrate. On note d'autres sources importantes de contamination telles que les fosses septiques, les fumiers d'animaux et les effluents municipaux ou industriels (Levallois et Phaneuf, 1992

Pour éliminer les ions nitrate présents dans les effluents d'origine agricole et agroalimentaire,

nitrification/dénitrification biologique, la dénitrification chimique, l'osmose inverse, l'électrodialyse, la nanofiltration, l'échange d'ions, l'adsorption, etc. (Kapoor et Viraraghavan, 1997).

Dans les dernières décennies, l'adsorption a suscité un grand intérêt en vue d'éliminer les ions nitrate dans les effluents agricoles. On s'est donc proposé d'étudier l'adsorption des ions nitrate sur un organosilicate fonctionnalisé en surface avec des groupements organiques. Tout d'abord, la synthèse du matériau mésoporeux a été réalisée via deux stratégies, soit le greffage Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution. Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées:

- La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée. Bien que ce processus soit efficace, il présente des inconvénients: en

Introduction générale

effet, il produit des quantités importantes des boues dont le temps de tassement est très long.


- L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux.

L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants. C'est le cas des zéolithes naturelles ou synthétiques, des cendres volcaniques et surtout des argiles.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolithes et appelé communément argiles modifiés, est très largement étudiée par de nombreux chercheurs.

De nombreux travaux sur l'adsorption rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation, ainsi, une grande variété d'argiles modifiées par des espèces polymériques cationiques a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques. Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micro-polluants organiques, c'est un traitement de choix pour l'élimination des molécules dissoutes à faibles masses moléculaires. Certains auteurs montrent que cette argile possède à l'état brut des propriétés absorbantes vis à vis d'un grand nombre de structures organiques. Généralement l'élimination des polluants chimiques (minéraux ou organiques) par les argiles est l'objet de plusieurs études récentes, en particulier les éléments dont les ions sont on charge positive (cation). Cette élimination est basée sur la fixation de ces éléments sur la surface d'argile. Ce phénomène est plus applicable sur les cations que sur les anions, qui met la fixation des cations (zinc, cuivre, colorants, métaux lourds...) sur les argiles très réponde au contraire de la fixation des anions vue que la capacité d'échange cationique est plus grande que celle d'échange anionique.

Les procédés d'adsorption ont prouvé leurs efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu couteux et de production locale (Bhatnagar et Sillanpaa, 2011). Ce travail a pour but de tester l'élimination des nitrates en solutions syntétiques d'eau distillée par adsorption sur charbon actif en poudre. Nous avons étudié l'effet de quelques paramètres réactionnels (la cinétique d'adsorption, l'effet du pH de traitement, l'effet de la dose du charbon actif et argile et de la teneur initiale en nitrates).



Partie
Bibliographique



Chapitre I

La recherche bibliographie

Sur les nitrates

I.1.Introduction

L'azote, est un des quatre éléments chimique principaux constitutifs de la matière vivante, est une matière première indispensable à l'activité agricole (fertilisation, alimentation, animale....).Toutefois sous ses formes réactives (ammonium, nitrates, nitrites, ammoniac...) et dans certaines conditions, l'azote peut être source de pollutions. Ces fuites peuvent intervenir à différentes étapes du cycle de l'azote et vers et des milieux différents : air, sol et eau (Bonzi 2002).

I.2.Les nitrates et caractéristiques

Le nitrate (NO_3^-) est un ion naturel présent de façon naturelle dans l'environnement. Il se forme naturellement à la cour du cycle de l'azote (Chébékoué, 2009). Les concentrations de nitrates et de nitrites dans l'eau peuvent être exprimées sous forme de nitrates (ou nitrites) ou sous forme d'azote. Un milligramme de nitrates par litre (mg/l de NO_3) équivaut à 0.226mgde nitrates, sous forme d'azote, par litre (mg-N/l).dans le cas des nitrites, un mg/l équivaut à 0.304mg-N/l (National Research Council, 1995).

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote(N) et de trois atomes d'oxygéné(O).sa formule chimique est NO_3^- .Sa masse moléculaire est de 62g/mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- NO_3^- (Bougherara 2016).

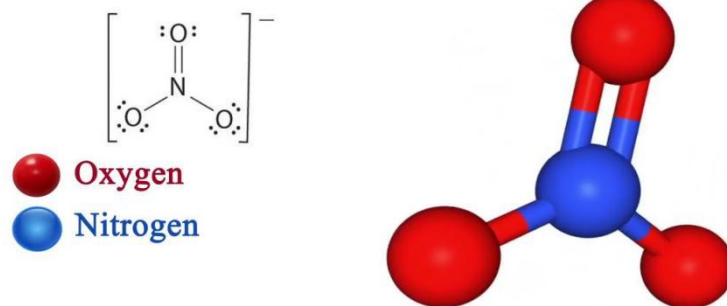
Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau ; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent ce que les plantes peuvent utiliser (Adam 1980). Il est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme 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, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques (Van Diest 1997). Ils sont également utilisés comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation. Dans des conditions anaérobies, le nitrate peut se dénitrifier (Adam 1980).

Généralement les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années (Ratel, 1992) :

- les nitrates sont très stables et très solubles dans l'eau.
- la pénétration dans les sols est lente. La vitesse de migration serait environ de 1m par an.

La teneur en nitrate dans les nappes est donc influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert (voir Figure1)

Nitrate (NO_3^-)



© Molecule Now

Figure 1.composé de nitrate

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 (Hemich Marwa 2018):

- 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 (Hemich Marwa 2018).

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 (Marie-Odile Ratel 1992) (Voir Figure2)

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 2) (Germon Jean-Claude 2019).

Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (Marie-Odile Ratel 1992).

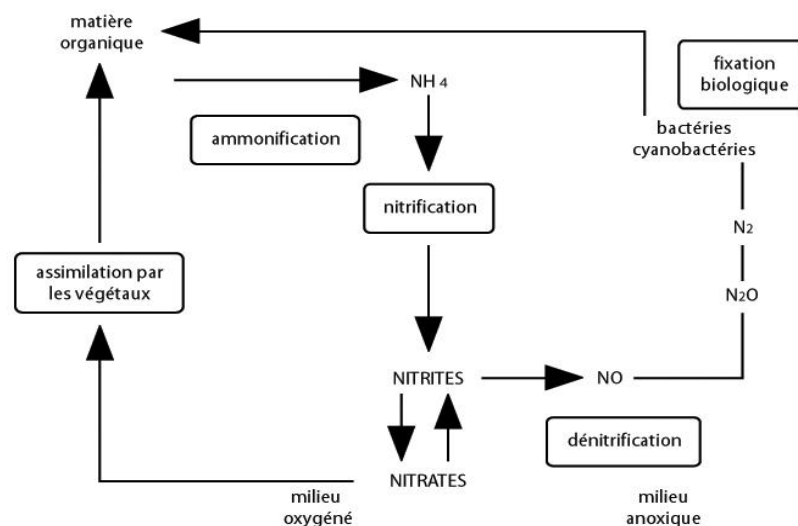
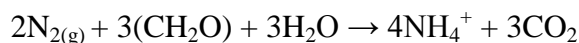


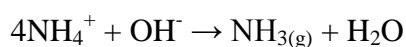
Figure2: Les principes réactions du cycle de l'azote

a-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. (Voir Figure3)



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



b-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

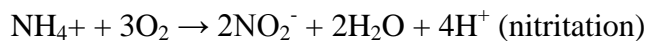
c-L'ammonification

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

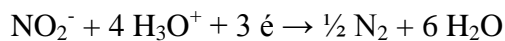
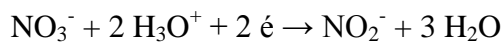
$\text{N}_{\text{org}} \rightarrow \text{NH}_3^-$ ou NH_4^+ + produits carbonés.

d-La nitrification

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

**e- La dénitrification**

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



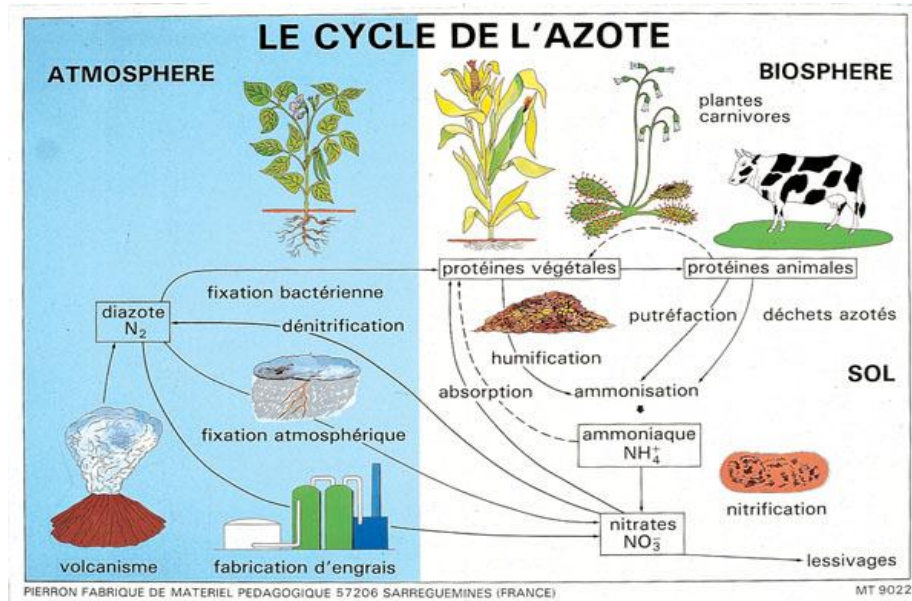


Figure 3. Cycle de l'azote

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 déjà présentes dans l'air, comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote alors formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium.

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 que sont ramenés à la surface du sol par les précipitations sous formes de pluies ou de neiges (Ramade 1998).

I.5. Présence des nitrates dans les aliments

L'apport journalier en nitrates provenant des aliments varie en fonction du régime alimentaire. Selon, les fruits contiennent de teneurs faibles en nitrates. Il arrive que les fraises en renferment plus de 100 mg/kg, le raisin atteint 17 mg/kg et pour les oranges, les pommes, les poires, et les cerises, les quantités varient habituellement entre 0 et moins de 10mg/kg.

A propos des légumes comme les betteraves, le céleri, la laitue, les épinards et les radis (Voir Figure 4)

Représentent près de 85 à 90 % de l'apport alimentaire en nitrates chez les adultes, les concentrations dans ces aliments pouvant atteindre 1700 à 2400 mg/kg. Fort heureusement, la

Cuisson à l'eau réduit la teneur en nitrates

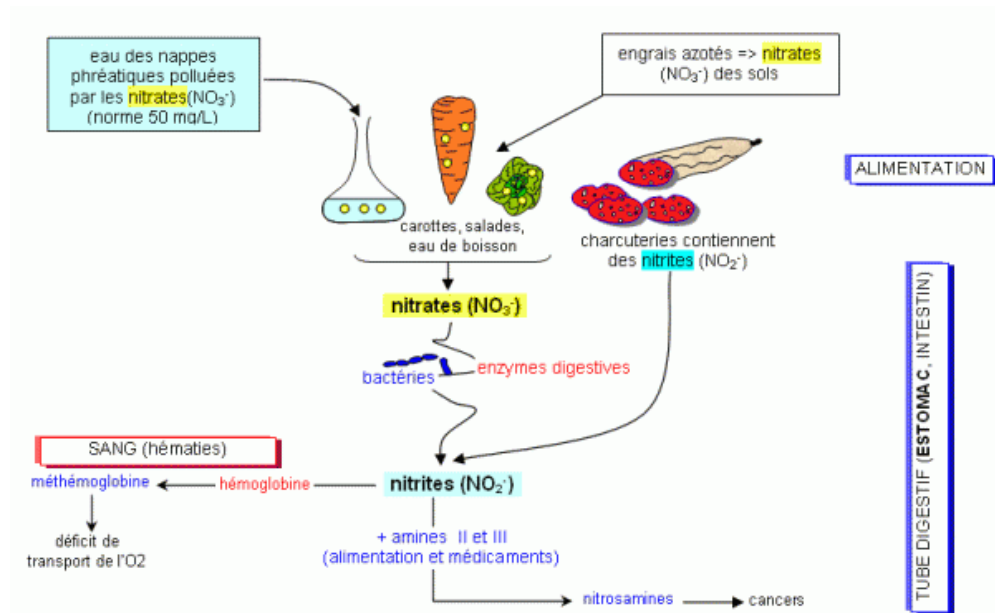


Figure 4.les nitrates dans les aliments

I.6.Les nitrates dans les sols

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.

Quand la plante a fini son cycle saisonnier, la matière organique azotée est peu à peu décomposée par des bactéries nitrifiantes du sol et transformée en nitrates. Ces nitrates sont à leur tour utilisés par les autres espèces végétales pour leur propre croissance. On estime qu'un sol normal contient environ 1000kg d'azote par hectare. Seule une fraction est transformée en nitrates. Si la majorité des nitrates est consommée par la végétation en place, une légère fraction est cependant toujours lessivée par l'infiltration de l'eau de pluie et se retrouve dans les nappes en profondeur. Une autre source naturelle est due à l'urine des animaux. Celle-ci contient de l'ammoniac et de l'urée (contenant de l'azote), qui peuvent être rapidement oxydés en nitrates dans les sols. En général, cette source est diffuse et négligeable. Il en va de même des déjections humaines, qui contiennent aussi 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) engendrent aussi des nitrates. Mais c'est source restent très négligeables.

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 nitrate. 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 (voir tableau 1), dans l'ordre (Ratel, 1992) :

- *le type de sol et la quantité d'eau drainante ;
- *la durée d'occupation du sol, la rotation pratiquée ;
- *la sur-fertilisation azotée;

Tableau1. Teneurs en nitrates et activités ou occupation du sol(Bougherara 2016).

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

I.6.1. Les processus favorisent la présence de nitrates dans le sol

- la fixation de l'azote par des bactéries (cycle de l'azote) ;
- la décomposition des matières organiques ;
- l'épandage d'engrais commerciaux ou de déjections animales dans les champs ;
- les fuites des champs d'épuration domestiques, des réseaux d'égouts structurent de stockage des déjections animales et des installations de logement du bétail

I.7.Nitrates dans les pluies

Des flux parfois importants de composés gazeux de l'azote existent du sol vers l'atmosphère, notamment dans les paysages d'agriculture intensive ; Ces flux varient de plusieurs kg/ha/jour pour l'ammoniac après un épandage de [lisier](#) (chiffre très élevé mais qui déclinera rapidement après quelques jours) à quelques grammes/ha/jour pour le [protoxyde d'azote](#) ou les NO₃. . Dans les régions d'agriculture ou d'élevage intensifs, de vastes surfaces peuvent être concernées (jusqu'à 70 % du paysage) ([Gilles Lemaire, b.Nicolardot, 1997](#))

Plus localement, les [pluies](#) peuvent aussi être contaminées par des nitrates ayant une origine industrielle ou automobile ([circulation routière](#) / [pollution photochimique](#)). Des taux atteignant 5 mg/l ont été signalés dans certaines zones industrielles dès la fin des années 1980. ([W. Mattijsen .A.J.C.M ,1989](#))

Enfin, la foudre peut aussi localement et momentanément augmenter la teneur en nitrate des précipitations.([archife](#) , actu env le 21sep 2020)

Pour toutes ces raisons les apports de nitrate par les pluies varient beaucoup selon les régions et les saisons.

Ainsi, en zone tropicale forestières, ou dans la [savane](#)([villecourt P,Roose,E,1978](#))([Mathieu p,et Monnet c, 1971](#)) , les taux sont habituellement très faible (quelques traces seulement en [Guyane](#) ou dans le bassin du congo par exemple) mais à proximité des zones touchées par des [feuxde brousse](#), le taux de nitrate peut être un peu plus élevé dans les premières pluies suivant le feu.([Mewouo,y,c,M,Ngoupayou,J,N,yemefack,etAgoumé,v,2009](#))

En France, les retombées moyennes annuelles de nitrates dans la pluie étaient de 33 mg/m² et par an dans la [Haute-Vienne](#) en [1991](#), mais de 640 mg/m² et par an dans le [Bas-Rhin](#) en [1995](#)(pdf depose 18 mars 2003 consulté 27 février 2011)

En bordure de mer, dans le [bassin d'Arcachon](#) victime de proliférations d'algues, les pluies étaient au milieu des [années 1990](#).([Dumon,Jean-claud,1998](#)) responsables de 9 % des apports allochtones d'azote (c'est peu par rapport aux plus de 90 % provenant des cours d'eau mais beaucoup par rapport à moins de 1 % pour la « nappe du Sable des Landes »).

Selon une étude publiée en 2007, l'eau des citernes de [récupération des eaux pluviales](#) en [Wallonie](#) contenait de 2,0 à 5,3 mg/l de nitrate, mais ce taux peut ne pas refléter celui de la pluie (et 0,03 à 0,9 mg/l pour l'[ion ammonium](#)).([J,Water,Qual ,2007](#))

Les pluies ainsi « contaminées » deviennent alors à la fois [acidifiantes](#) et pouvant contribuer à l'[eutrophisation](#) des [eaux douces](#).(Photo1).



Photo1. Nitrates dans les pluies

I.8.Présence des nitrates dans les eaux

I.8.1. Le nitrate 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 3mg/l à 5mg/l dans les eaux 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 ([Ratel, 1992](#)) celui-ci provient de la fixation de l'azote atmosphérique par des cyanobactéries et des bactéries. Ceci s'effectue dans un premier temps selon le processus d'ammonification qui conduit à la production d'ammonium (NH_4^+).l'ammonium Peut ensuite être transformé en nitrate suivant le processus dénitrification qui comporte deux étapes:la nitrosation ou nitrification (qui conduit à la formation de nitrites NO_2^- sous l'action de bactéries telle Nitrosomonas) et la nitrification (oxydation de NO_2^- en NO_3^- par des bactéries telle Nitrobacter).

Une fois formés les nitrates peuvent suivre différentes voies. Ils peuvent alors être assimilés par d'autres organismes (plantes, microorganismes) qui les utilisent pour leurs développements. 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 1mg/l dans les systèmes exempts d'activité humaine et la concentration naturelle en (N-NO_3^-) des cours d'eau est inférieure à 0.2mg/l (Bougherara 2016). Enfin, une large partie est perdue par les eaux et les sols et transformée par certaines bactéries en suivant le processus de dénitrification: l'azote retourne alors à l'atmosphère en empruntant différentes formes principalement gazeuses, dont le protoxyde d'azote N_2O , gaz à effet de serre.

I.8.2. Les nitrates dans les eaux d'alimentation

Dans les eaux douces bien oxygénées, le processus de dénitrification ne se produit pas. L'effet majeur des nitrates sur les eaux de surfaces est de les conduire à l'eutrophisation, d'autre part 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 azotés qui s'est fortement développée depuis 1950 conduit à une augmentation des teneurs en NO_3^- dans les eaux de surfaces et souterraines, la proportion des apports de nitrates imputable à l'eau est très variable (Bougherara 2016).

I.8.3. Les procédés d'élimination de nitrates dans l'eau potable :

L'eau à usage domestique est avant tout un produit alimentaire, même si seulement 7% de l'eau consommée est utilisée pour la boisson ou la préparation des repas. Sa potabilité est garantie au robinet du consommateur par l'obligation faite au distributeur de surveiller (Large 2008), les paramètres de qualité physico-chimiques, organoleptiques et microbiologiques, elle est donc agréable à boire et ne présente pas de risque pour la santé (Villey-Desmeserets, et Ballay, 2001). Deux grands types de ressources pour la production d'eau potable coexistent :

- *les eaux superficielles sont les eaux issues des cours d'eau et des plans d'eau naturels (lacs, étangs...) ou artificiels (retenues, barrages) ;
- *les eaux souterraines proviennent des nappes phréatiques (en contact avec la surface, pour lesquelles on utilise des puits) ou profondes (pour lesquelles on utilise des forages).

Un traitement physico-chimique et une désinfection sont généralement nécessaires pour atteindre la potabilité. Pour les eaux de surface, le traitement est le plus souvent constitué d'une clarification qui permet de supprimer les colloïdes responsables de la couleur, de la turbidité et de la contamination organique. Ce traitement nécessite des étapes de coagulation, floculation, décantation, filtration. Un traitement d'affinage est parfois mis en œuvre, comme la filtration sur charbon actif, qui retient les pesticides et améliore les qualités organoleptiques. Les systèmes

couramment utilisés pour traiter l'eau (adoucisseurs, filtres au charbon, à sédiments, etc.) ne sont pas adéquats pour éliminer le nitrate de l'eau potable. Bouillir l'eau ne servira qu'à concentrer le nitrate ; il ne l'éliminera pas. Les méthodes de traitement qui peuvent éliminer le nitrate de l'eau potable incluent l'osmose inverse, la distillation, les échangeurs d'anions et des filtres spéciaux (Guenfoud, 2009).

I.9. Les effets des nitrates :

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

- *Sanitaire en étant cause potentielle de méthémoglobinémie et source de nitrosamines, risques cancérigènes.
- *Ecologie : les effets sur la faune et le phénomène d'eutrophisation.

I.9.1. Effet sanitaire

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 contaminée. La cuisson à l'eau a toutefois pour effet de réduire leur teneur en nitrates, les nitrites sont responsables des risques de méthémoglobinémie aiguë 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 (Neji, Trabelsi, et Frikha 2009).

I.9.1.1. La méthémoglobinémie :

L'hémoglobine assure le transport de l'oxygène dans l'organisme grâce à présence de fer dans la molécule, à condition que celui-ci soit à l'état bivalent (fer ferreux). Dans ce cas, l'hémoglobine au contact de l'oxygène donne à l'oxyhémoglobine qui assure, en quelque sorte la livraison d'oxygène aux divers tissus de l'organisme. Les nitrates résultant de la réduction des nitrates oxydent le fer ferreux (Fe_2^+) présent dans l'hémoglobine en fer ferrique (Fe_3^+). Le nitrite est alors absorbé dans le sang et l'hémoglobine est convertie en méthémoglobine (MetHb) qui ne peut pas transporter l'oxygène (Chébékoué, 2009).

L'approvisionnement réduit de l'oxygène aux tissus essentiels, tels que le cerveau et au-delà d'un certain taux de méthémoglobine, différents symptômes apparaissent d'une cyanose légère à des troubles de conscience pouvant évoluer vers la mort par anoxie cellulaire. Cette pathologie est surtout observée chez les sujets déficients en G6PD (glucose-6-phosphate-

déshydrogénas ou méthémoglobine-réductase) qui ont une impossibilité de régénérer de l'hémoglobine à partir de la méthémoglobine. Les nourrissons moins de six mois contrairement aux adultes boivent plus d'eaux relativement à leurs poids, ainsi que leurs estomacs est faiblement acide et contient une flore bactérienne capable de transformer les nitrates en nitrite, en conséquence l'hémoglobine fatale se transforme assez facilement en méthémoglobine (Bougherara 2016).

I.9.1.2.Pouvoir cancérigène :

La toxicité des nitrates est due à leur réduction en nitrites, car des concentrations élevées de nitrates liés aux problèmes gastriques (faible acidité du pH de l'estomac) peuvent causer la prolifération des bactéries réduisant le nitrate en nitrite. Le nitrite est facilement absorbé dans l'estomac et peut réagir avec les composés nitrosables, comme les amides et les amines pour former des nitrosamines. Ces composés de N-nitrosés sont de puissant cancérigène chez l'animal. Chez l'homme, de nombreuses études ont recherché d'éventuelles corrélations entre le taux de nitrates dans l'eau de boisson et la survenue de cancer, digestifs essentiellement. Leurs résultats ne permettent pas de conclusions définitives (Bougherara 2016).

I.9.1.3.D'autres conséquences

En plus il existe d'autres symptômes comme une évidence d'empoisonnement par le nitrate :

- *effet anti-thyroïdien,
- *effet sur le comportement, la reproduction,
- *troubles vasomoteurs,
- *hypertension (corrélation épidémiologique),
- *diminution de la mise en réserve hépatique de la vitamine A,
- *destruction des vitamines B1 et E les nitrates peuvent aussi nuire à la santé des organismes aquatiques ou des humains qui les consomment. Cependant, le risque réel chez l'homme n'est pas démontré dans les conditions alimentaires et sanitaires occidentales normales et n'est plus admis à l'heure actuelle.

I.9.2. Les effets écologiques :

I-9.2.1. L'effets sur la faune aquatique :

Les nitrates ont peu d'effets nocifs directs sur la faune aquatique. Cependant, des études montrent que l'augmentation des teneurs en nutriments (nitrates et phosphore), et par conséquent de la productivité des rivières, ont pour effet un renouvellement plus rapide des populations de saumon atlantique. Néanmoins si ce point peut sembler positif, les nitrates et surtout leur forme réduite (nitrites) semblent renforcer le taux de mortalité des œufs et des alevins de truites et de saumons. Le renouvellement des populations est ainsi fortement compromis. Sur les amphibiens, les nitrates semblent provoquer une réduction de leur croissance, ceci entraînant des problèmes de reproduction et donc probablement la perturbation du renouvellement de leurs populations (Van Diest 1997).

I.9.2.2. Le phénomène d'eutrophisation :

- L'eutrophisation est un processus naturel et très lent (Photo2), ce processus se produit lorsque les eaux sont trop chargées en nitrates et en phosphates, ces deux nutriments étant nécessaires à la croissance des végétaux. Ce processus, se déroule normalement sur une période allant de plusieurs milliers à quelques dizaines de milliers d'années. Cependant, les activités humaines l'ont accéléré dans de nombreux lacs en augmentant la quantité d'éléments nutritifs qui leur parviennent, provoquant des changements dans l'équilibre de ces écosystèmes aquatiques (Marty, Pinel-Alloul, et Carrias 2002). Les grandes concentrations d'algues perturbent les milieux, entraînant de grande variation du taux d'oxygène entre le jour et la nuit. Lorsque de grandes quantités d'algues meurent, leur décomposition consomme la totalité de l'oxygène présent dans l'eau, induisant ainsi l'anoxie (absence d'oxygène dans ces conditions, les poissons et les invertébrés du milieu meurent en grand nombre. Ce manque d'oxygène est très aigu dans les zones où le transit de l'eau est fortement ralenti (lacs, bras mort, estuaires...). le phénomène d'eutrophisation survient généralement au printemps et en été lorsque l'ensoleillement est fort et les températures élevées, favorisant la photosynthèse (Bougherara 2016).



Photo2.Le phénomène d'eutrophisation dans un rivière

I.10.le problème de nitrate dans la région d'Adrar

Les analyses effectuées en 2009 -2010 sur les eaux des forages de la région par le laboratoire d'ANRH présentent des concentrations en nitrates qui varient entre 2mg/l et 214mg/l et répartition était comme suite :

- 62% des eaux analysées leurs teneurs sont inférieures aux normes (50mg/l).
- 32% de ces eaux donnent une valeur supérieure à cette norme mais sont inférieure à la concentration tolérable.
- 06% donnent une concentration qui dépasse même la concentration tolérable.

Cette carte illustre bien la répartition des nitrates dans l'espace(Figure5),dans toute la wilaya d'Adrar la distribution des teneurs en nitrates dans l'espace montre que au nord de wilaya les teneurs varie entre 0 et 50mg/l, mais les valeurs les élevées sont aux sud de Sali à Reggan.

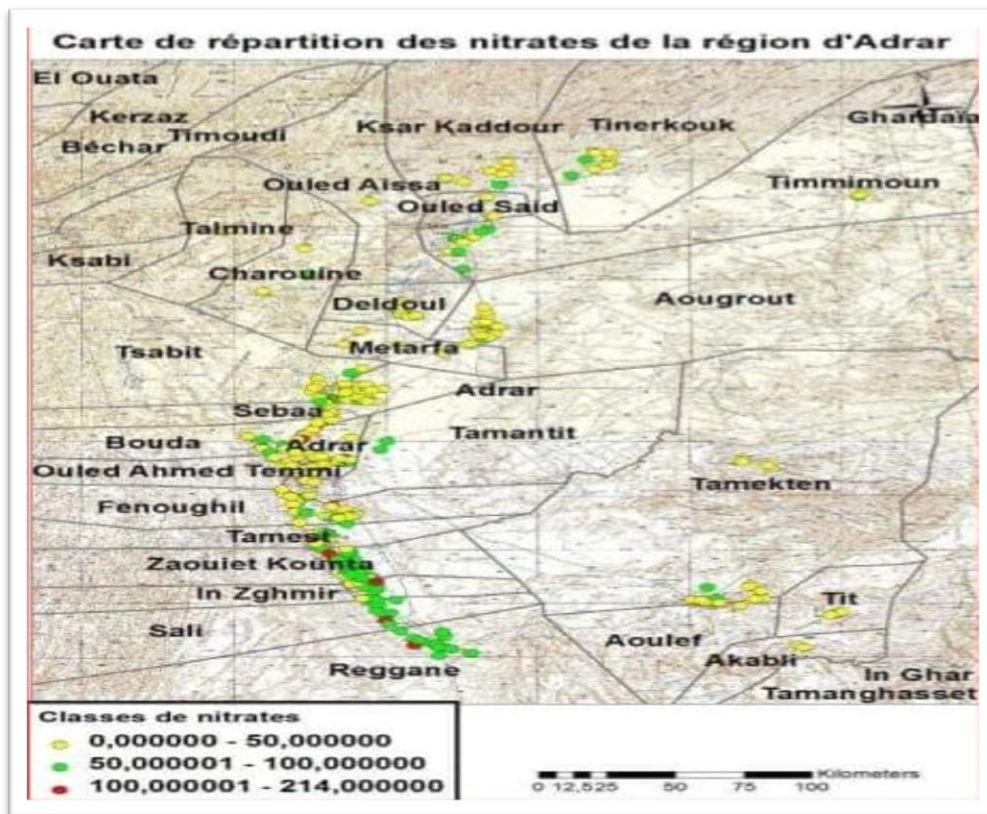


Figure5. Carte de répartition des nitrates de la région d'Adrar

I.10.1.évolutions des nitrates dans les eaux d'Adrar :

L'évolution de la concentration en nitrates des eaux souterraine de wilaya d'Adrar peut être déterminée par une surveillance périodique qui se base sur deux paramètres (Tableau2):l'historique et la distribution spatiale du contaminant dans le bassin. Les données du suivi de contaminant sont insuffisantes pour donner une meilleure interprétation. Il est très important d'effectuer un suivi périodique tous les trois mois pour voir l'évolution en fonction de temps et le climat.

Tableau 2.L'évolution de la teneur en nitrates de quelques régions d'Adrar en fonction de temps (laboratoire d'ANRH)

| Année d' échantillonnage | 2009 | 2011 | 2014 |
|--------------------------|---------------------------------------|--------|------|
| Points d' eau | Les concentrations de nitrate en mg/l | | |
| Charouine 2BIS2 | 95.00 | 92 | - |
| Charouine 2BIS | 68.00 | 70 | - |
| Charouine 3BIS2 | 68.00 | 95.00 | 65 |
| Inzeqlouf 01 | 60.00 | 70.00 | 79 |
| Reggane F04 | 68.00 | 71 | - |
| Taurirnt 03 | 82.50 | 110.00 | - |
| Timdanine 02 | 82.50 | 82.00 | 65 |
| Tinoulef | 75.50 | 82.00 | 80 |
| ZetReggani | 60.00 | 60.00 | - |

Ces résultats qu'il existe une stabilité de la teneur en nitrates en fonction de temps, malgré qu'il existe une diminution dans certains points mais les concentration srestent toujours supérieure à la valeur limite 50 mg/l.

I.1.1.Réglementation actuelle

*Pour se prémunir de la dangerosité des nitrates la plupart des pays, dont l'Algérie (JORA, 2006), ont également opté pour cette limite (50mg/l) comme teneur maximale en nitrates dans l'eau destinée à la consommation humaine. Ce qui signifie que si cette limite n'est pas respectée, l'eau est considérée comme non conforme. L'agence américaine pour la protection de l'Environnement (US-EPA, 1991) se montre plus restrictive et fixe cette limite à 45mg/l (10mg/l de N-NO₃⁻).

*La JECFA (association d'experts de la FAO et de l'OMS) et la commission européenne ont fixé entre 0 et 3.65 milligrammes de nitrates par kg et par jour la dose journalière admissible(DJA) pour l'homme. Pour un individu de 70 kg, cela correspond à 255mg de

nitrates par jour. A titre de comparaison, l'OMS estime entre 120 et 300 mg la dose journalière ingérée quotidiennement par un adulte Européen.

*Les aliments, les teneurs en nitrates dans les viandes sont également réglementées. La législation Européenne (Directive de l'Union Européenne 95/2) suggère de limiter les additifs en début de traitement des viandes et impose une limite résiduelle de 250 mg de nitrates par kilogramme de viande. La législation Française limite les teneurs en nitrates dans les charcuteries à 150 mg.kg⁻¹ et dans les aliments pour bébés à 50 mg.kg⁻¹. La commission Européenne fixe les concentrations maximales admises dans les épinards frais et les laitues cultivées sous serre récoltés entre le 1er novembre et le 31 mars à respectivement 3000 et 4500 mg.kg⁻¹. Ces teneurs sont abaissées respectivement à 2500 à 3500 mg.kg⁻¹ pour les épinards cuisinés ou congelés et de 2500 mg.kg⁻¹ pour les laitues cultivées en plein air.

I.12. 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 ([Bougherara 2010](#)).

Une étude réalisée sur le barrage Ghrib Ain Défila (Nord 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 ([Hamaidi 2009](#)).

Une autre étude réalisée à Skikda a montré que la concentration des nitrates a atteint 49,7 mg/l dans certains sites ([Bordjiba 2009](#)).

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 ([Salem 2007](#)) dépassant largement la norme O.M.S (50 mg/l). La deuxième situation très alarmante est observée en 2004 à Oued Mezzouze Collo W de Skikda ([Chabour 2004](#)) 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 ([Baali 2007](#)).

Le tableau 3 montre l'intensité de la gravité de la pollution par les nitrates des ressources aquatiques Algériennes.

Tableau 3. La concentration des nitrates dans différents sites en Algérie (Bougherara Hassina 2010)

| Villes | N-NO ₃ 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 |

I.13. Valeurs limites pour les nitrates

Au cours des dernières années, la réglementation environnementale pour les eaux de consommation est devenue stricte dans de nombreux pays. Nous citons quelques exemples pour les valeurs limites fixant les teneurs en nitrates dans les eaux portables.

- **Norme de l'OMS:**

L'organisation mondiale de la santé a fixé 50 mg/l de nitrates comme Valeur limite dans les eaux destinées à la consommation humaine (OMS, 2008).

- **Norme européenne:**

La valeur guide maximale de la communauté européenne pour les teneurs en nitrates est de 50 mg/l, tandis que la valeur recommandée est de 25 mg/l (CE, 2003).

- **Norme américaine et canadienne:**

L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis et Santé Canada ont fixé la concentration maximale de nitrates de 45 mg/l (USEPA, 1991; Santé Canada, 2002).

- **Norme algérienne:**

- La norme algérienne recommande une valeur maximale de 50 mg/l de nitrates dans les eaux de boisson (Tableau 4) (JORA, 2011).

Tableau4.Normes Algériennes pour la qualité des eaux consommation(JORA,2011)

| Groupes de paramètres | Paramètres | Unité | Valeur maximale | |
|---|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| | | | Eaux superficielles | Eaux souterraines |
| Paramètres organoleptiques | Couleur | mg/l | 200 | 20 |
| | | Echelle pt | | |
| | Odeur (taux de dilution à 25°) | - | 20 | 3 |
| Paramètres physico-chimique en relation avec la structure | Chlorures | mg/l Ci | 600 | 500 |
| | Concentration en ion hydrogène (ph) | Unité ph | ≥6.5 et≤9 | ≥6.5 et≤9 |
| | Conductivité | μS/cm à 20° C | 2800 | 2800 |
| Naturelle des eaux | Demande biochimique en oxygène | mg/l O ₂ | 7 | ≤3 |

| | | | |
|---------------------------------------|----------------------|-----|-----|
| (DBO5) | | | |
| 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 microbiologiques | Escherichia coli | n/100ml | 20000 | 20 |
| | Entérocoques | n/10ml | 10000 | 20 |
| | Salmonelles | - | Absence dans 1000ml | Absence dans 5000ml |

I.14. Elimination des nitrates par adsorption

Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour la réduction des nitrates des eaux contaminées. Les travaux de (Yousef et al. (2013)) relatifs à l'adsorption de nitrates par le charbon actif dans l'eau distillée et dans une eau de forage ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates. Ils ont remarqué également que l'adsorption atteint son maximum au bout de 2 heures et 3 heures respectivement en eau distillée et en eau de forage. (Kheliel et al. (2015)) ont étudié la dénitrification des eaux souterraines de la région d'El Ghrous (Biskra) par des charbons actifs. Ces auteurs ont montré que l'efficacité d'adsorption de nitrates peut atteindre 39, 89% pour une eau qui contient naturellement 61, 05 mg/l de nitrates.

Les travaux de (Kheliel et al. (2015)) et (Ouakouak et al. (2016)) ont montré qu'il y a une amélioration du taux d'abattement de nitrates avec l'augmentation de la dose de charbon actif mis en jeu.

L'adsorption de nitrates (100 mg/l) des solutions aqueuses peut atteindre 41,2 % en utilisant un charbon actif traité par le $ZnCl_2$ et d'une surface spécifique arrivant jusqu'à 1826 m^2/g (Demiral et Gunduzoglu, 2010).

Les travaux de (Rezaee et al. (2008)), ont montré que le charbon actif traité par le Zn^0 ou le $ZnSO_4$ est plus efficace que le charbon actif à l'état brut, le rendement d'élimination des nitrates était 15%, 60% et 80 % respectivement pour le CA,

CA- $ZnSO_4$ et CA- Zn^0 . Selon ces auteurs, l'amélioration de l'adsorption est attribuée à l'augmentation de nombres de charges positives à la surface du charbon actif traité. (Mena-Duran et al. (2007)) ont montré que la capacité d'adsorption des nitrates (40 mg/ml) en test avec la bentonite activée par HCl (1g/l) est de 8, 91 mg/g. Tandis que, l'utilisation de H_2SO_4 permet d'atteindre seulement une capacité d'adsorption de 7, 28 mg/g.

Les travaux de (Bekele et al. (2014)) sur l'adsorption des nitrates ($C_0 = 250$ mg/l) par la bentonite activée (dose de bentonite = 2 g/l) ont montré que le maximum d'élimination des nitrates atteint presque la valeur 80% après 90 minutes d'agitation. La bentonite utilisée dans ce travail est activée par l'acide chlorhydrique (HCl) pendant 3 heures à une température de 80°C. Ces mêmes chercheurs ont indiqué que la capacité d'adsorption des nitrates augmente avec la masse de l'adsorbant.

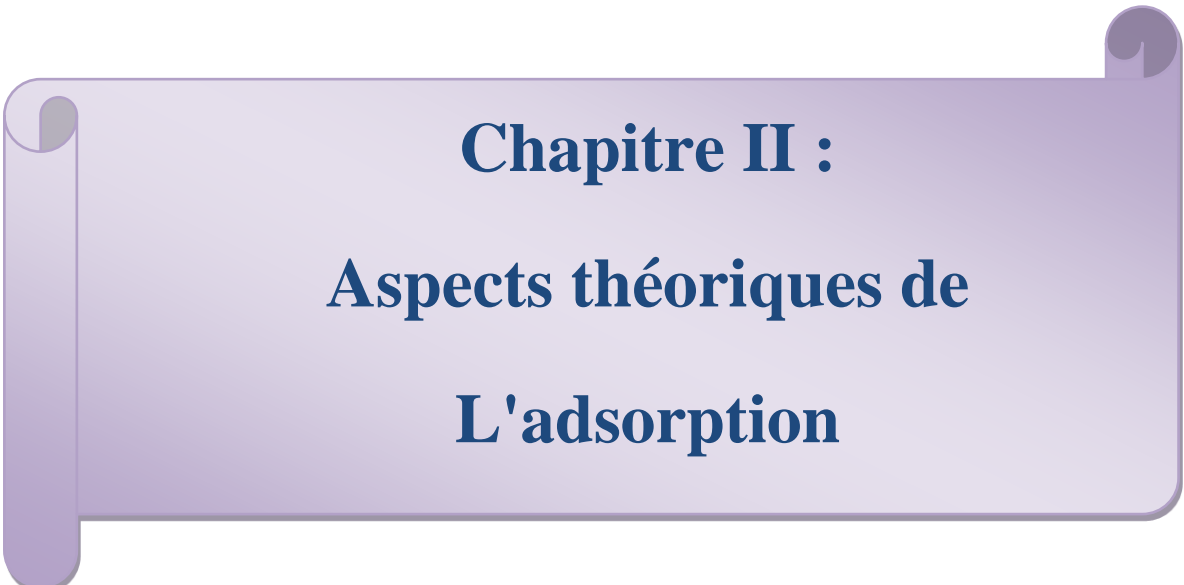
Certains auteurs (Bekele et al., 2014; Li et al., 2010) ont indiqué que les meilleurs résultats de l'adsorption des nitrates sur la bentonite sont obtenus à des pH acides.

I.15. Conclusion

Toutes les sources d'azote sont des sources potentielles de nitrate. Dans l'eau, ces substances peuvent provenir de la décomposition de matières végétales ou animales, d'engrais utilisés en agriculture, du fumier, d'eaux usées domestiques et industrielles, des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composé azotés soluble. L'existence des nitrates dans les eaux potables est le résultat des nombreux processus d'émigration de nitrates de sol, l'air ou soit d'autre source de pollution qui va engendre des risques sanitaire ou bien écologique.

Les analyses des eaux effectuées dans la région d'Adrar ont mis en évidence une contamination de ces eaux par les nitrates, qui peuvent atteindre par fois plus de 210mg/l. Les valeurs les plus élevées ont été observées dans la zone de Charouine et Reggane.

Aujourd'hui des nombreuse recherches sont développés et né sur les matériaux profitants et disponible tel que le charbon, les argiles, en raison de propriété d'adsorption des nombreux polluantes.



Chapitre II :
Aspects théoriques de
L'adsorption

II.1.Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et

Des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Les applications industrielles typiques son

- La production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène) ;
- La séparation des hydrocarbures (paraffines linéaires et ramifiés, par exemple) ;
- Les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants (pesticides, solvants chlorés, composés soufrés, odeurs, COV, métaux lourds...) ;
- Le séchage, la production de médicaments, etc.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique, soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées.

II.2.Théorie de l'adsorption

II.2.1.Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant (Sun et Meunier, 2003).ce phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration l'interface de deux phases (gaz/liquide, liquide/liquide, liquide /solide, solide/solide, gaze/solide)(Figure6)(Robert, 1989). Le processus de transfert de phase est largement utilisé dans la pratique pour éliminer des substances de phases fluides (gaz ou liquides).

Les polluants (des molécules ou des ions) des eaux à purifier, se fixent à la surface de l'adsorbant employé selon divers processus (Boualla et Benzian, 2011)

Selon WORCH 2012, les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs avec des énergies différentes, qui sont en mesure d'interagir avec des solutés dans la phase aqueuse adjacente.

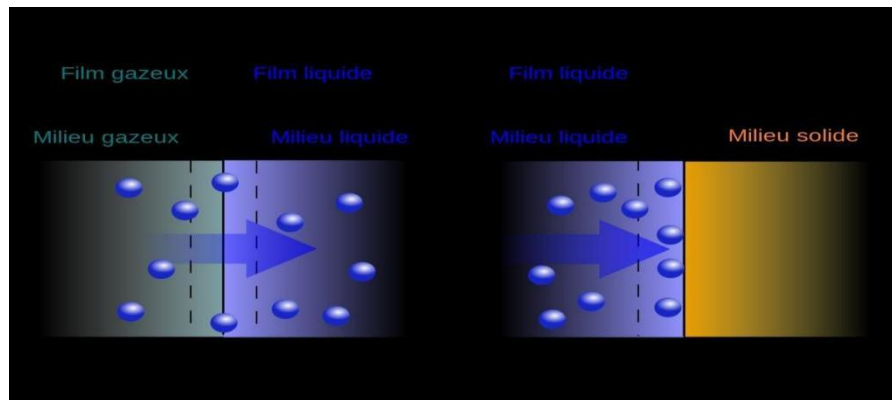


Figure 6. Le phénomène de l'adsorption

II.2.2. Principe générale de l'adsorption

Dans la théorie de l'adsorption, le cœur d'un processus est habituellement un milieu solide poreux (Duong, 1998). La matière solide qui fournit la surface d'adsorption est considérée comme adsorbant ; les espèces qui se adsorbent nommées adsorbate. Les termes de phénomène sont présentés dans la Figure 7.

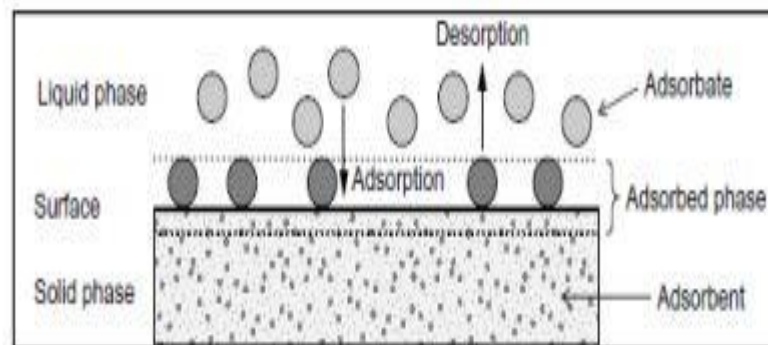


Figure.7. Termes de base pour l'adsorption (Worch, 2012)

Ce phénomène traduit par une variation simultanée de la concentration de l'adsorbate en solution et de celle à la surface du solide.

En modifiant les propriétés de la phase liquide (par exemple concentration, température et le pH), les espèces adsorbées peuvent être libérées et transférées dans la phase liquide. Ce processus inverse est appelé désorption (Worch, 2012).

En général, l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales (Cherbi, 2008):

- ❖ Les qualités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- ❖ Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de la cinétique.

- ❖ Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (leur désorption).

II.2.3. Description de processus d'adsorption

L'un des poursuivi par la recherche dans le domaine de l'adsorption est établir des équations permettre de rendre compte de la forme des isothermes.

II.2.3.1. Théorie de la couche mono moléculaire

Cette théorie développée par Langmuir considère que la substance adsorbée (adsorbé) forme une couche mono moléculaire à la surface de l'adsorbant. Ainsi, suite à leur attraction réciproque, les molécules de gaz entrant en contact avec la surface du solide y sont retenues ; les molécules en collision avec une molécule déjà adsorbée rebondissent immédiatement dans la phase gazeuse.

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 l'attraction 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. L'adsorption à plusieurs couches est traitée comme une condensation liquide-vapeur se superposant à l'adsorption de la première couche.

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 capillaires du solide.

(Dr. Khlifi Omar)

II.2.4. Aspect quantitatif d'absorption

Aspect quantitative de l'adsorption Comme l'adsorption est un processus de surface, il est raisonnable d'exprimer la rétention d'un adsorbant par la surface adsorbante en tant que concentration de surface, Γ (mol/m²), qui est donnée par l'équation suivante (Worch, 2012):

$$\Gamma = n_a / A \text{ et } q = n_a / m \quad (1)$$

Avec n_a : la quantité adsorbée.

A : la surface spécifique de l'adsorption.

m_a : la quantité de l'adsorbant.

A UN instant donné (t), si la concentration de la solution EST C_i (mol/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide est donnée par la différence $V (C_i 0 - C_i)$ (mol).

Si cette variation EST due à l'adsorption, la quantité adsorbée (q_i) par unité de masse

D'adsorbant à l'instant t EST alors (Gherbi, 2008):

$$q_i = \frac{V(C_{i0} - C_i)}{M_s} \text{ (mol/g)} \quad (2)$$

Avec, V: volume de la solution (l).

M_s : la masse de solide adsorbant (kg).

II.3.Physisorption ET chimisorption

Elle peut donc conduire à une purification extrêmement poussée des fluides traités 30 kJ.mol⁻¹ (1 ppb)

Les forces de physisorption sont de trois types:

- Les On distingue la physisorption, qui conserve l'identité aux molécules adsorbées, et la chimisorption qui conduit à la rupture de liaisons chimique. L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que Celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200 kJ.mol⁻¹ contre forces de dispersion (Van der Waals, London) toujours présentes.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant ET la molécule adsorbée VA dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire-polaire, non polaire-non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule.

Les forces de chimisorption sont celles de la réactivité des surfaces mises en jeu dans les processus catalytiques, à la différence que les composés formés par adsorption sont stables aux températures mises en jeu.(R.M.Barrer.1978)

II.3.1Type d'adsorption

IL existé deux type d'adsorption: l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

II.3.1.1.Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène spontané et réversible. La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de van der Waals.

II.3.1.2.L'adsorption chimique

La chimisorption est en réalité beaucoup plus proche d'une réaction chimique .dans ce cas, le processus résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté avec formation de liens chimique entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant comme illustre le tableau 5 sous-dessous.

Tableau5.Le tableau suivant résume les principaux critères qui permettent de différencier les types d'adsorption.(Dr,khlifi omar,2020)

| Adsorption chimique (chimisorption) | Adsorption physique (physisorption) | Propriétés |
|--|--|------------------------------|
| Liaison chimique forte (covalente et ionique) | Liaison de van der Waals | Type de liaison |
| Plus élevée | Relative basse | Température de processus |
| Lente | Rapide | Vitesse d'adsorption |
| Supérieur à 40kj/mol | Inférieur à 40 kj /mol | Energie de liaison |
| Supérieur à 41.87kj/mol | Inférieure à 41.87kj /mol | Chaleur d'adsorption |
| Processus spécifique | Processus non spécifique | Caractéristique du phénomène |
| Homogène | Plus ou moins homogène | Caractère de la surface |
| Phénomène monocouche | Phénomène multicouche | Type de saturation |
| Limitée | Très grande | Mobilité d'adsorption |
| Difficile | Facile | Désorption |

II.4.Etude du mécanisme d'adsorption

II.4.1.Etape d'adsorption

IL existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide.Généralement, l'adsorption se produit par différentes étapes(Figure 8).

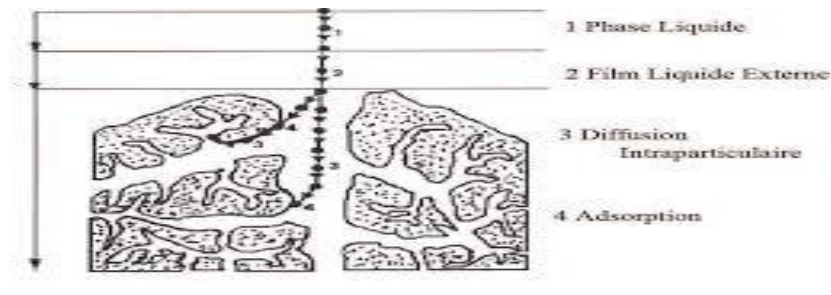


Figure.8.les Etape d'adsorption

Diffusion de l'adsorbat de la phase Par plusieurs étapes:

- ❖ Liquide Externe vers celle située au voisinage de la Surface de l'adsorbant ;
- ❖ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers La surface des grains)
- ❖ Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface Extérieure des graines vers les sites actifs);
- ❖ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme Immobile.

II.4.2.Cinétique d'adsorption

La connaissance de paramètre de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure, fait intervenir les étapes suivantes:

Etape 1(la diffusion externe): le Transfer des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection)

Etape2 (la diffusion interne): le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f)

Etape 3: la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f) soit à état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s)

Etape4 :l'adsorption Le calcul de la constante d'adsorption (K_{ad}) est obtenue à partir d'un modèle cinétique simple, celui de Lagergren:

$$\frac{dQ}{dt} = K_{ad}(Q_E - Q_t)^\alpha \quad (3)$$

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : capacité d'adsorption à l'instant t.

K_{ad} : constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination de la constante K_{ad} à condition que la valeur expérimentales soient vérifiées. après intégration l'équation devient :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} \cdot dt \leftrightarrow \ln(Q_e - Q_t) = K_{ad} t + \ln Q_e \quad (4)$$

K_{ad} est déterminée graphiquement en représentant $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de temps. (Dr, khlifi omar, 2020)

II.4.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le Mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le Système réactionnel est nécessaire (Ho et Mckay, 200)

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport De l'adsorbant à l'intérieur des particules de l'adsorbant. ILS permettent aussi de déterminer Certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale Adsorbée à l'équilibre.

Ces modèles son dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois CAS Peuvent se présenter (Errais, 2011):

- ❖ Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les

Surfaces qui son directement accessibles.

- ❖ 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.

- ❖ Le matériau poreux est complexe avec des 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 les Macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer quatre modèles cinétiques lors de Notre travail: le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le Modèle de diffusion intraparticulaire ET le modèle d'Elovich.

II.4.3.1. Model pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi Pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et Suggère que la sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité Adsorbé à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant (Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011), il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et Suggère que l'adsorption est réversible.

Suivant Ce modèle, la sorption EST d'autant plus rapide que le système EST loin de l'équilibre.

Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (Ho et al, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (5)$$

Où: k_1 EST la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e EST la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_t la capacité d'adsorption au temps t (mg/ g).

L'intégration de l'équation (5) pour les conditions aux limites: ($q_t = 0$ à $t=0$, ET $q_t = q$ à $t=t$), nous Donne l'équation (6):

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

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

$\text{Log} (q_e - q_t) = f(t)$, avec $(-\frac{k_1}{2.303})$ EST la pente de cette droite.

II.4.3.2. Model pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre EST fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été Appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles ou d'autres adsorbants. Selon (Ho ET McKay, 2000), Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

- ❖ L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les Molécules adsorbées,
- ❖ La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- ❖ Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la Surface de l'adsorbant.

Dans Ce CAS, la cinétique de la chimisorption pseudo-second ordre peut être exprimée comme Suit (Ho et Mc Kay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Où: K₂ EST la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

En intégrant l'équation(7) entre les instants initiaux (à t =0, q_t = 0) ET finaux, on obtient la Relation suivante:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse K₂ et la capacité D'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite:

T / q_t = f (t), ou 1/q_e EST la pente de cette droite.

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

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Dans la Figure 9, Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unite De masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration (pour les liquides) ou de la Pression (pour les gaz) de l'adsorbât à l'équilibre. Des types d'isothermes ont été identifiées ET regroupées dans la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

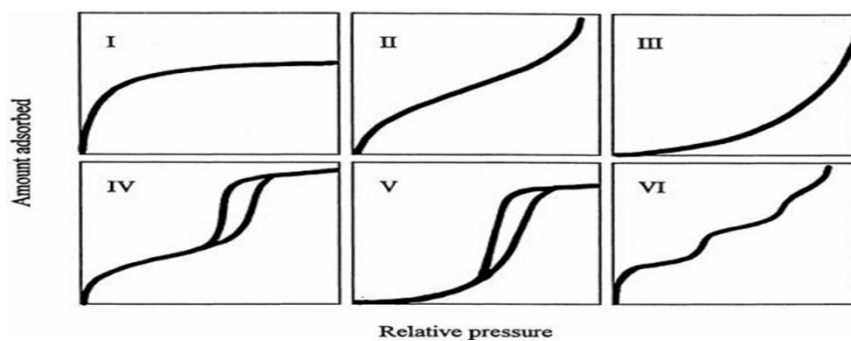


Figure 9. Les types des isothermes d'adsorption

Les isothermes de type I, sont typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au Remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition EST totalement rempli. Ce Type d'isotherme EST caractéristique pour les charbons microporeux ET les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des Surfaces ouvertes. Cependant une isotherme de type II peut aussi résulter de la Somme d'isothermes I+III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de types III, reflète UN manque d'affinité entre l'adsorbat ET l'adsorbant, ET des Interactions entre adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le CAS de l'adsorption de l'eau sur de Surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de types IV, peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption Forte, mais limitée) et de type V. Elles présentent des marches caractéristiques d'une adsorption Multicouche sur une surface non poreuse très homogène. C'est le CAS de l'eau sur les carbonnes riches En oxygène.

Les isothermes de type V, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence D'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se Condense en formant UN ménisque de forte courbure.

II.5.2.Modélisation des isothermes d'adsorption:

En mode statique, l'adsorption liquide ou gazeuse sur des matériaux adsorbants, peut être modélisée Par plusieurs modèles. De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques pour décrire la Relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre (q_e) ET la concentration sous laquelle à lieu (C_e).

IL s'agit de la relation $q_e = f(C_e)$, que l'on appelle isotherme. La quantité de soluté adsorbée par unité De masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) est exprimée par l'équation

suivante:
$$q_e = \frac{x}{m} \quad (13)$$

Avec: x: masse adsorbée à l'équilibre (mg), m: masse d'adsorbant (g).

La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (q_e) est donnée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \quad V(14)$$

Avec: V: volume de la solution (L);m: masse de l'adsorbant (g);C0: concentration initiale de L'adsorbat (mg/L);Ce: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les isothermes d'adsorption. Parmi les modèles les Plus répondus, on distingue:

II.5.2.1Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été proposé en 1916, ILEST basé sur les hypothèses suivantes

- ❖ La surface du solide EST homogène.
- ❖ Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre eux.
- ❖ Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire.
- ❖ L'énergie d'adsorption EST constante.

L'isotherme de Langmuir EST représentée par les équations suivantes (Langmuir, 1916):

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(KlC_e q_m)}(16)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{(Klq_m)}(17)$$

Avec: qe: la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);qm: la capacité d'adsorption maximale (mg/g);KL: la constante de Langmuir (L/g); Ce: la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

II.5.2.2.Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich EST utilisé 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.

D'après Freundlich (1909), le premier modèle EST empirique ET basé sur la relation suivante:

$$Q_e = K_f C_e^n (18)$$

$$\ln q_e = \ln K_f + n \ln C_e (19)$$

D'où: Kf (mg/g) (L/g) 1/n EST la constante de Freundlich qui EST relative à la capacité maximale D'adsorption (QM).

II.6.Validation des isothermes (calcul des erreurs)

Afin d'évaluer la validité des équations des isothermes avec les données expérimentales, Plusieurs fonctions d'erreur peuvent être utilisées. Dans notre travail, on a choisi trois Fonctions parmi les plus utilisés dans la littérature.

Le test statistique chi-carré (χ^2), EST la Somme des carrés des différences entre les Données expérimentales ET les données obtenues par le calcul en utilisant le modèle, chaque carré de la différence EST divisé per la valeur obtenue par le calcul. Le test χ^2 EST donné par L'expression suivante (Ho et al, 2005):

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2}{q_{e \text{ cal}}} \quad (27)$$

La Racine de l'erreur quadratique moyenne RMSE (ou l'erreur standard SE), EST donnée Par (Kilpimaa et al, 2015):

$$\text{RME} = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ cal}})^2} \quad (28)$$

La Somme des carrés des écarts (SSE), EST définit par (Basha et al, 2009): $\sum ()$

$$\text{SEE} = \sum_{i=1}^n (q_{e \text{ cal}} - q_{e \text{ exp}})^2 \quad (29)$$

Où: $q_{e \text{ cal}}$: EST la capacité d'adsorption à l'équilibre obtenue par le calcul en utilisant le Modèle (mg/g).

$q_{e \text{ exp}}$: EST la capacité d'adsorption expérimental à l'équilibre (mg/g).

N : EST le nombre d'observations dans l'isotherme expérimentale ET p : EST le nombre de Variables dans le modèle de régression.

IL EST à noter que si les données du modèle sont similaires aux données expérimentales, la Valeur de χ^2 , Sera petite. De plus, le modèle décrit bien les résultats expérimentaux de L'adsorption si les valeurs des RMSE et SEE tendent vers 0, et le coefficient de corrélation r^2 Tend vers 1.

II.7. Facteurs influençant l'adsorption:

La capacité d'adsorption des différents solides dépend de nombreux facteurs don't les Principaux sont décrits ci-après:

II.7.1. Surface spécifique:

L'adsorption lui EST proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la Dimension de la surface externe des particules EST fondamentale pour l'utilisation d'un Adsorbant (Figure 10). Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une Portion

minime de La surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par le Traitement thermique ou bien broyage de la masse solide qui multiplie encore SA porosité Totale (Errais et al. 2011).

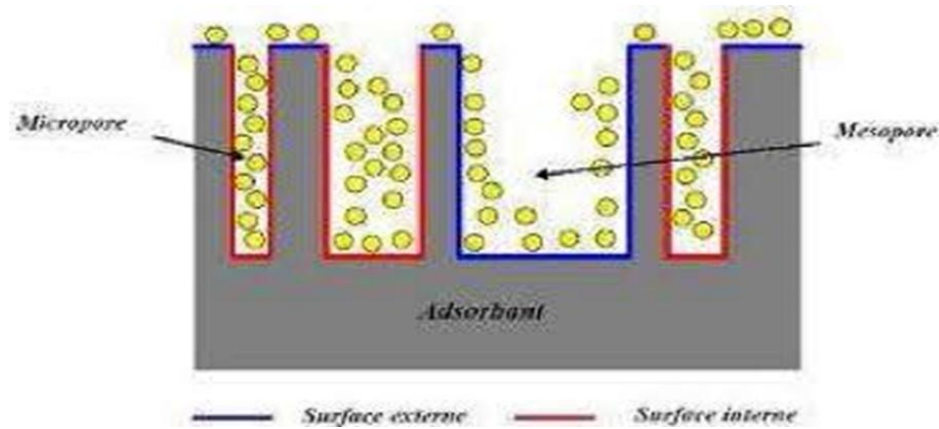


Figure.10.surface spécifique

II.7.2 .Porosité:

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des Adsorbants microporeux (Errais et al. 2011).

II.7.3 .Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux Elle est adsorbée". Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des Molécules adsorbat de la solution, l'adsorption ne se fait pas, même si la surface de L'adsorbant a une grande affinité pour ce composé (,Bougdah 1955).

II.7.4 .Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol ET autres dérivés benzéniques) EST importante avec Les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle EST par contre Insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) (Errais Et al. 2011).

II.7.5. la valeur de pH

Le pH a parfois est un effet non négligeable 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 particulièrement à l'adsorption de substances acides (Errais et al. 2011).

II.8.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 (Koller, 2009):

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

On peut distinguer deux parties des applications de l'adsorption en phase aqueuse : la Première c'est le traitement des solutions diluées et la deuxième c'est le fractionnement des Mélanges liquides.

Les applications industrielles se rapportant aux traitements des solutions diluées (purification Et extraction) sont nombreuses. Les traitements les plus importants sont (Arris, 2009; Koller, 2009):

- La décoloration la décoloration (des jus sucrés).
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, de la matière Organique.
- La purification de divers produits pétroliers de matières grasses animales et végétales.
- - La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- - Le séchage, purification et désodorisation des gaz.

II.9. 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. En effet, l'adsorption sur une phase Solide est le processus chimique le plus important. Ajoute à cela que son utilisation est assez Large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la Mobilité et de l'accessibilité du polluant.



Chapitre III

Le charbon actif et

Bentonite

III.1.Introduction

Dans le domaine de traitement de l'eau potable, plusieurs travaux sur l'adsorption ont été réalisés et différents types de matériaux adsorbants ont été étudiés. Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux adsorbants, le charbon actif et la bentonite.

Nous allons donner dans un premier temps un aperçu sur l'origine et la fabrication du charbon actif. Nous passerons également en revue les méthodes de préparation et d'activation de ce matériau. Les propriétés du charbon actif, leurs applications et les méthodes de régénération seront également décrites.

Dans un seconde temps, nous donnerons un aperçu sur la structure et la classification des argiles et en particulier la bentonite (montmorillonite). Les principales propriétés physico-chimiques des argiles seront détaillées.

III.2.Les argiles

III.2.1.Définition

IL n'existe pas de définition unique du terme "argile". Le mot "argile" englobe deux connotations dans la géologie, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie.

La première définition scientifique de l'argile dates de 1546 ([Freudenthal 1983](#)) Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes.

L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles(A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à Travers le monde ([Abdellahi 2012](#)).L'argile résultent de la désintégration physique omécanique des roches, suivie d'une transformation chimique l'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en Feuillet) est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage ([Zaghouane-Boudiaf et al. 2014](#)).

Les minéraux argileux sont des silicates finement cristallisés. Ils possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé. Les éléments oxygène, aluminium, magnésium, potassium sont présents à l'état ionique. Ces ions sont des sphères arrangées entre elles comme des pièces d'un jeu de construction et reliées par des forces électrostatiques. Certains ions peuvent être enlevés. Chaque type d'association représente Un groupe de minéraux. Sachant en outre que le silicium, l'aluminium et le fer peuvent s'inter changer, sans modifier la construction, on a donc plusieurs espèces minérales. On distingue donc sept grands groupes d'argiles et 50 espèces. Les six premiers' groupes sont constitués par des minéraux en Feuillet.

Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présenteraient les argiles comme des matériaux réfractaires par exemple) et/ou de la matière organique: ce sont des phases associées caractère argileux est lié à les types de critère ([Hakkoum2010](#)):

Division:

Les minéraux doivent se présenter à l'état de très petites tailles inférieures à 2 μm .

Faciès:

Leur particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, Ce qui leur confère la plasticité, cette forme favorise également le piégeage de molécules liquides en particulier de l'eau.

Dispersion:

Ces espèces doivent pouvoir constituer la suspension colloïdale plus ou moins stable

Avec l'eau, les propriétés interraciales doivent donc jouer un grand rôle.

III.3.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

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.).

L'argile peut être utilisée comme adsorbants les colorants présents à fortes concentrations dans les eaux résiduaires([MAHFOUDI Yamina ETOULED-ALI Dalila 2021](#)).

III.4.Structure des matériaux argileux

Les matériaux argileux (ou plus simplement "argiles") sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux poly phasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. L'argile est la fraction minérale du sol dont les particules ont une taille inférieure à 2 μm , c'est donc une fraction à structure hétérogène.

Ils sont définies comme des roches composées principalement par les silicates d'aluminium (phyllosilicates d'aluminium), plus ou moins hydratés, microcristallins et à structure en feuillets (phylites), de lattes et d'aiguilles.

Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. En particulier, le spectre de porosité de l'argile va être profondément modifié.

La cristallite (ou unité structurale) est composée d'un feuillet et d'un inter-feuillet. Un feuillet est formé de deux ou trois couches. Il existe deux types de couches:

- **La couche tétraédrique (Figure 11)**, est formée de tétraèdre Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} aux sommets. Son épaisseur est 4.6 Å et son bilan des charges est -1 .
- **La couche octaédrique (Figure 11)**, est constituée par Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupes hydroxyle OH^- . Son épaisseur est 5.05 Å et son bilan des charges $+1$.

Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en deux types:

- **Le type de feuillets TO ou 1:1** formé d'une couche tétraédrique T et d'une couche octaédrique O. le centre de chaque tétraèdre étant occupé par un atome de silicium, encadré par des atomes d'oxygène. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique, sont représentées par le groupes des kaolinites ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et des serpentites, ces dernières étant beaucoup plus rares ;
- **Le type de feuillets TOT ou 2:1** formé d'une couche octaédrique O entourée de deux couches tétraédriques T. Le centre de chaque octaèdre étant occupé par des ions aluminium, et encadrés de groupements (OH). Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (illites ($\text{K}1-1,5\text{Al}4 (\text{Si}, \text{Al}) 8\text{O}20(\text{OH})4$), smectites, inter stratifiés, chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables (P.STENGEL,S,GELIN,1998)

Les argiles sont chargées négativement (G,SPOSITO,1989) quelle que soit l'acidité du milieu et due à des substitutions ioniques au sein des réseaux des cristallites. Dans chacun des deux feuillets décrits précédemment, le cation peut être remplacé par un cation de valences moindres dans les couches tétraédriques ou octaédriques des

Feuillets.

La structure tridimensionnelle des argiles induit trois propriétés physico-chimiques(Figure12):

- Des surfaces internes et externes importantes (700-800 m².g⁻¹ pour la montmorillonite Si₄Al_(2-x)Mg_xO₁₀(OH)₂ (cations échangeables) nH₂O.).
- Une charge de surface négative (à pH neutre) d'où la possibilité de retenir des cations.
- Une capacité à retenir un grand nombre de molécules d'eau entre les différents feuillets (argiles gonflantes).

Par exemple, la substitution de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans la couche de tétraèdre (« T ») ou la substitution de Al³⁺ par Mg²⁺ ou Fe²⁺ dans la couche d'octaèdre (« O ») provoque une charge de signe négatif.

On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées. Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronégativité des feuillets est une des caractéristiques fondamentales des argiles.L'électro- neutralité

est obtenue par adsorption de cations compensateurs à la surfaces des feuillets: cations (K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺...) provenant du fluide.

A contrario, si la charge de surface est liée à l'adsorption d'un ion sur la surface, elle varie selon le pH du milieu: on parle alors de charge de surface variable. Les surfaces avec la charge variable à pH très acide se caractérisent par une charge positive et à pH basique, par une charge négative.

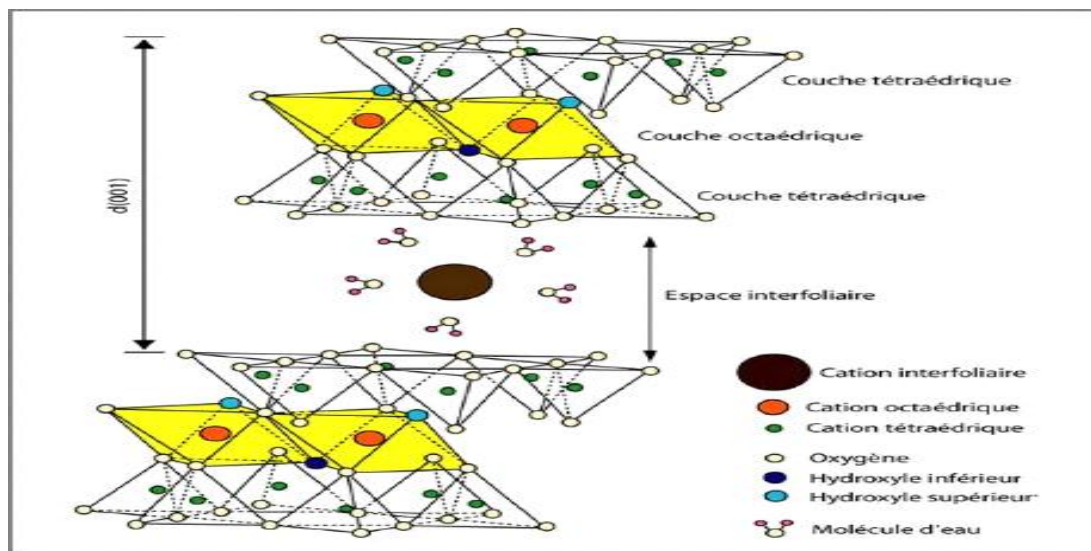


Figure 11. Eléments structuraux de couche octaédrique et couche tétraédrique

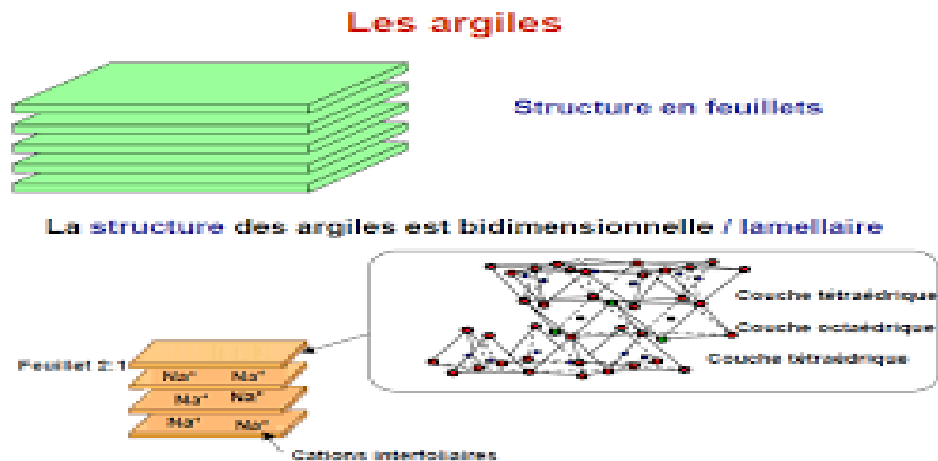


Figure 12. Structure moléculaire des argiles.

La phase solide du système argileux peut-être décrite à partir de trois unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités: le feuillet, la particule et l'agrégat(Figure13).

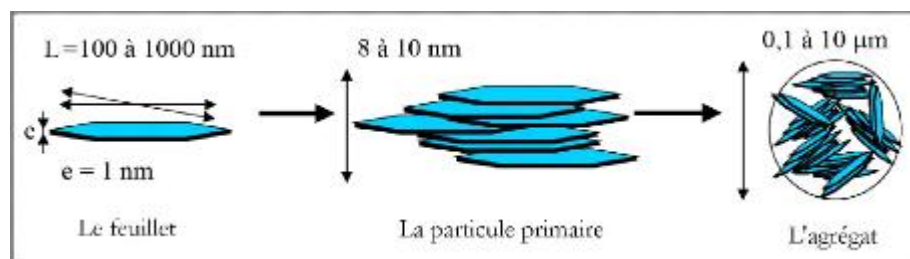


Figure 13.les unités: le feuillet, la particule et l'agrégat

III.4.1. Le Feuillet

La première de ces unités est le feuillet, c'est l'unité structurale de base définissant la Nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Selon la composition de ce feuillet, sa forme est très variée. L'épaisseur est d'environ 1 nm pour une extension latérale qui peut aller jusqu'au micron. Cette anisotropie confère à ces Feuilletts une certaine souplesse. Cas des minéraux homogènes sont considéré les principales espèces minéralogiques, Il y a trois grands types d'empilements des Feuilletts (Neji, Trabelsi, et Frikha 2009) (Figure14).

III.4.2.1 Empilement ordonné

Dans le CAS les Feuilletts sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le CAS des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire EST vide ou anhydre (kaolinite ou illite). (Figure14).

III.4.2.2 Empilement semi-ordonné

Les Feuillet successifs présentent es translations. Les Feuillet sont séparés par quelque Molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres. (Figure14).

III.4.2.3 Empilement désordonné

Dans ce cas d'empilement, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des Rotations quelconques dans tout l'édifice(Figure14). Les Feuilletes sont séparés par un film d'eau Permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule.

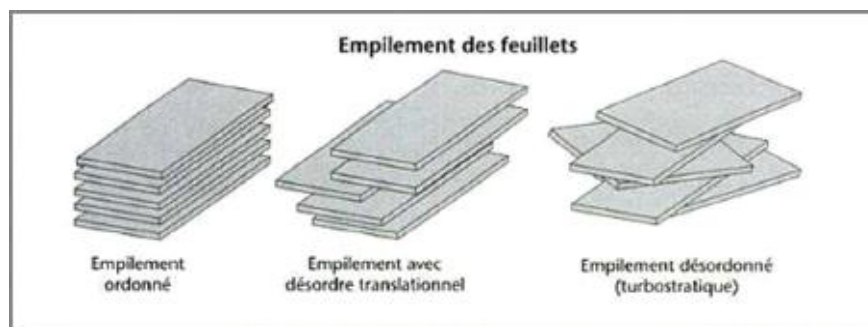


Figure 14. Empilements des feuillets dans les minéraux homogènes

III.4.2 La particule primaire

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets identiques empilés et parallèles à leurs plans de base, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions inter-foliaires et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante.

III.4.3 L'agrégat

L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns (EL HACHMI 2013) (Figure15).

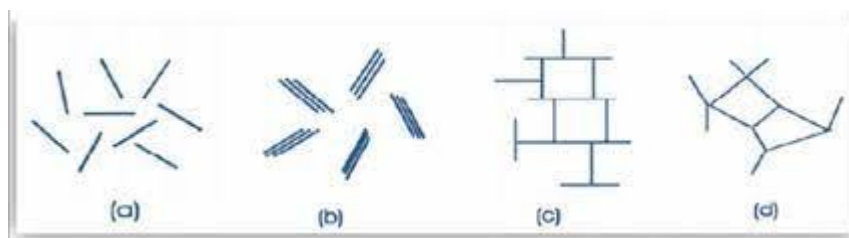


Figure 15. Modes d'associations supposés des Feuilletes de montmorillonite en suspension selon la théorie de Van Open (1964): (a) dispersion, (b) agrégation face-face, (c) association bord-face, (d) association bord-bord .

III.5. Classification d'argiles

Les travaux de l'AIPEA (association internationale pour l'étude des argiles) ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur les critères suivants:

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

On différencie les argiles par leur type de combinaison d'empilement des feuillets tétraédriques et octaédriques, le cation de la couche octaédrique, la charge de l'argile et le type de matériel interfoliaire (Alain Meunier, 2005) (Rossman F. Giese et Carel J. Van Oss, 2002)

Les minéraux argileux se répartissent en plusieurs grandes familles: Les minéraux argileux dits 1:1 ou TO: Ces derniers sont constitués d'un feuillet tétraédrique surplombant une couche octaédrique. Ils présentent typiquement une taille de 7 Å (TO+inter foliaire). En fonction de la nature du feuillet octaédrique, on distingue les argiles TO à feuillet dioctaédrique (feuillet de type brucite, $Mg(OH)_2$) et les argiles TO à feuillet trioctaédrique (feuillet de type gibbsite, $Al(OH)_3$).

- Les minéraux argileux dits 2:1 ou TOT: Ces derniers sont constitués de deux Feuillet traédriques encadrant une couche octaédrique. Ils présentent en fonction de l'espèce une taille allant de 10 Å à 18 Å (TOT+interfoliaire). Comme pour les argiles TO, on distingue les argiles TOT à Feuillet dioctaédrique et les argiles TOT à feuillet trioctaédrique.
- Les minéraux argileux dits 2:1:1 ou TOT: O: Ces derniers sont constitués de deux Feuillet tétraédriques encadrant une couche octaédrique, l'espace interfoliaire est rempli par un feuillet octaédrique. Ce Feuillet interfoliaire octaédrique possède la même structure que la brucite, on parle dans ce cas de feuillet brucitique. Les argiles 2:1:1 présentent typiquement une taille de 14 Å (TOT+O). Ce groupe est constitué par le grand groupe des chlorites. On les classe également selon l'aspect dioctaédrique ou trioctaédrique du Feuillet octaédrique et du feuillet brucitique.
- Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du Feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles. On distingue deux types :
 - le minéral inter stratifiés ordonnés où les feuillets différents tétraédrique et

Octaédrique, A et B, alternent suivant une séquence régulière (par exemple ABABAB....ou AABBBAA...), parmi Ce Type on peut citer la corrensite (chlorites-smectite) (Konan 2006).

- le minéral inter stratifiés désordonnés où aucune loi ne régit l'alternance des Feuilles (par exemple ABBB... ou BAABABB..., etc....), parmi ce type on peut citer le(kaolinite-smectite) (Konan 2006).

Les valeurs de la charge permanente du Feuillet ont servi de critère pour établir une Classification des phyllosilicates.Elles sont indiquées dans le tableau 6(Stephanie Marsteau 2006)

Tableau 6. Classification des phyllosilicates 1:1 et 2:1. (Errais. Emna. 2011.)

| Feuillet | Charge par maille | Diocatédrriques | Triocatédrriques |
|----------|-------------------|--|---|
| 1:1 | 0 | Kaolinite $(Si_4)Al_4O_{14}(OH)_8$ | Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$ |
| | $\neq 0$ | | Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2+}_{6-x}M_{3+x})O_{10}(OH)_8$ |
| | $\neq 0$ | Pyrophyllite $Si_8(Al_4)O_{20}(OH)_4$ | Talc $(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$ |
| | Smectites | | |
| 2:1 | 0.4 à 1.2 | Montmorillonit $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$ | Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M_y^+$ |
| | | Beidellit $(Si_{8-x}Al_x)(Al_4)O_{20}(OH)_4M_x^+$ | Saponite $(Si_xAl_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4M_x^+$ |
| | 1.2 à 1.8 | Illites $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4y}M^{2+})O_{20}(OH)_4K^+_{x+y}$ | Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M_{3+y})O_{20}(OH)_4K^+_{x+y}$ |
| | Micas | | |
| | 2 | Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K^+_2$ | Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2k^+$ |
| | 4 | Margarite $(Si_6Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$ | Clintonite $(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca^{2+}_2$ |

III.5.1. Les montmorillonites

La montmorillonite fait partie du groupe des smectites (Figure 16), elle est parmi les argiles les plus souvent étudiées en tant qu'adsorbant (Bouziane, 2009). C'est l'argile la plus communément exploitée, elle est généralement vendue verte mais peut-être trouvée sous d'autres coloris: Blanc, gris, bleuté. La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) (Bougdah, 2007).

Elle détient une forte teneur en silice, en minéraux, dont de la potasse, des oxydes de

Fer, de manganèse, magnésium, de fer, d'aluminium, de la soude... (Segad et al., 2010).

D'une rare pureté, l'argile Montmorillonite montre des qualités et des attraits supérieurs n'importe quelle autre argile verte. Ceci explique clairement que c'est l'argile la plus commune à la vente (Hernot, 2016).

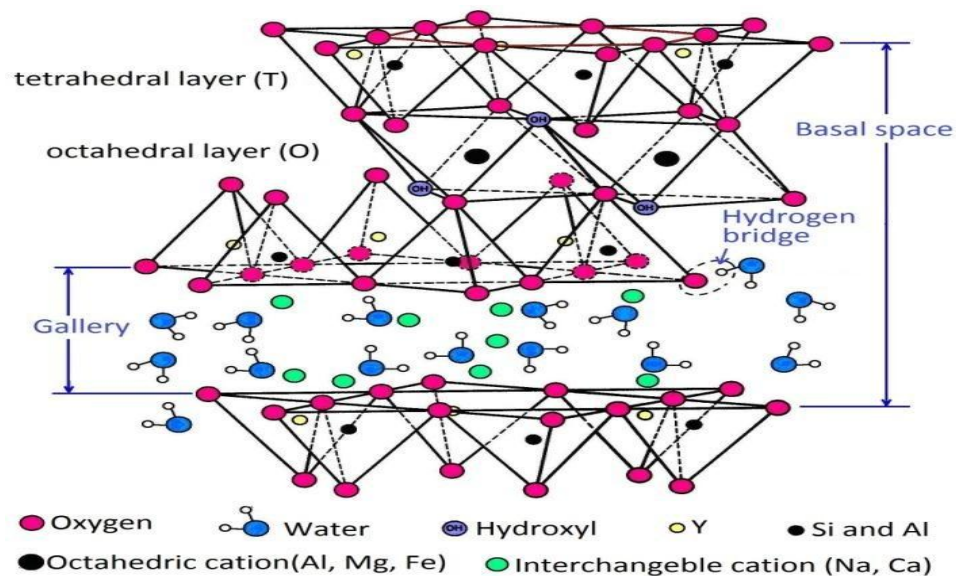
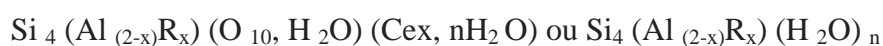


Figure 16. structure Les montmorillonites

III.5.2. Bentonites naturelles

La bentonite est toute argile d'origine volcanique contenant de la montmorillonite (plus de 75 % de montmorillonite). Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés de formule brute (Bougdah, 2007):



Avec:

R = Mg, Fe, Mn, Zn, Ni

Ce (cations échangeables) = Ca, Na, Mg.

Les bentonites présentent d'excellentes propriétés d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles possèdent des sites d'adsorption disponibles au sein de son espace intercalaire, ainsi que sur la surface extérieure (Eren, 2008).

Les gisements de bentonite les plus importants économiquement en Algérie se situent dans l'Oranie (Ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont évaluées à un million de tonnes. Tandis que celle de Mostaganem (M'zila) elle est évaluée avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al., 1987). Selon la nature du cation échangeable présent, à l'état naturel il existe deux types de bentonites (Bougdah, 2007):

- Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir d'adsorption et de gonflement (comme le cas de la bentonite de Maghnia).
- Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un faible pouvoir de gonflement et d'adsorption par rapport aux bentonites sodiques.

III.5.3. Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite naturelle, plusieurs méthodes d'activation ont été appliquées. L'activation avec des acides comme l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption (Bouziane, 2007).

Il est bien connu que la composition chimique de la montmorillonite varie d'un dépôt à l'autre. Cette variation se traduit par l'amplitude de la capacité d'échange de cations (CEC), résultant d'une substitution isomorphe (par exemple, Mg^{2+} par Al^{3+} dans la couche octaédrique et/ ou Al^{3+} par Si^{4+} dans la couche tétraédrique) dans le feuillet de montmorillonite. La déficience résultante en charge de la couche positive est compensée par l'absorption de Na^+ ou Ca^{2+} ions dans l'espace interfoliaire (He et al., 2010).

Lors de l'activation par H_2SO_4 , les protons de l'acide sulfurique (H^+) remplacent les cations échangeables tels que Na^+ , Ca^{2+} , qui sont entre les couches, afin de fournir la charge d'équilibre. Ceci augmente la surface spécifique de la montmorillonite (Alemdaroglu et al., 2003; Ôzcan et Ôzcan, 2004). Ceci accompagnée également par la libération des ions Al^{3+} et d'autres cations des deux sites tétraédriques et octaédriques tout en laissant les groupes SiO_4 en grande partie intacte. La couche octaédrique est dépeuplée conduisant à différents niveaux de décomposition structurelle (Bhattacharyya et Gupta, 2011). Ces transformations dans la bentonite donnent lieu à des changements significatifs dans la capacité d'échange cationique

(CEC), et les caractéristiques chimiques et minéralogiques de la bentonite (Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011).

(Alemdaroglu et al. (2003) ont étudié l'effet de l'activation de la bentonite (de la Turquie) sur l'efficacité d'adsorption, la surface spécifique (A) et le volume de pores (V). L'activation de la bentonite se fait par utilisation de l'acide sulfurique et par un traitement thermique. Le pourcentage de H₂SO₄ a été varié entre 10% et 70%, tandis que la température de traitement a été variée entre 200°C et 1300°C. Ces auteurs ont montré qu'il y a une augmentation de l'efficacité d'adsorption, de la surface spécifique, du volume des pores et de l'acidité-extérieure avec l'augmentation du pourcentage de l'acide introduit. Ils ont trouvé que la meilleure efficacité d'adsorption est obtenue pour une dose de l'acide correspondant à 40 %. Pour la bentonite traitée thermiquement, le maximum d'adsorption est atteint pour un traitement à 500°C.

III.5.4. Propriétés physico-chimique des argiles

Du fait de leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les argiles jouent un rôle

Fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent. Conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes (Neji, Trabelsi, et Frikha 2009):

III.5.5. Hydratation et gonflement

Les bentonites forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surfaces des particules sont neutralisées par des ions (Bouziane, 2007). Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable (Tisaoui, 2013). Les smectites présentant les propriétés de gonflement, qui sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface. Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés, selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets comme suit:

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$ (Derafa, 2014).

Le gonflement cristallin permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9,6Å à 20Å. Ce gonflement est directement lié au nombre de couches d'eau adsorbées entre les feuillets (Wakim, 2005).

III.5.6. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC ou T pour capacité Totale d'échange) d'un sol est la quantité de [cations](#) que celui-ci peut retenir sur son [complexe adsorbant](#) à un [pH](#) donné. (Figure 17)

La CEC est utilisée comme mesure de la [fertilité](#) d'un sol en indiquant la capacité de rétention des éléments nutritifs d'un sol donné.

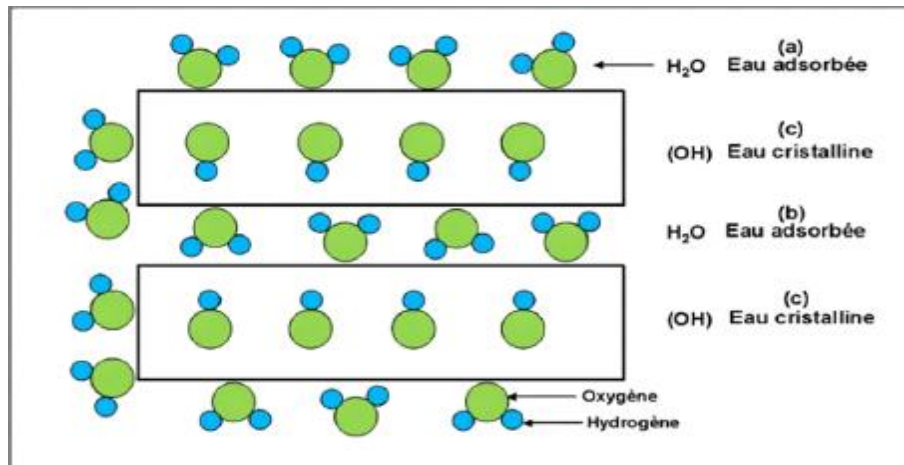


Figure 17. Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés

La CEC correspond donc au nombre de sites négatifs proposés à l'[adsorption](#) par l'[argile](#) et la [matière organique du sol \(en\)](#) (MOS). Chaque sol a une CEC bien précise qui correspond à la quantité de cations qu'il peut fixer, à un pH donné. Ces cations peuvent être des acides faibles ou des acides forts (H₃O⁺ notamment). Il est préférable que ce soient des acides faibles qui occupent les sites de fixation : Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, [NH₄⁺](#) car ceux-ci sont les plus intéressants d'un point de vue nutritif pour la plante... Plus le sol est riche en [argile](#) et [matière organique](#), plus sa CEC est importante.

La CEC est fortement liée au [rapport C/N](#) et au [pH](#) du sol.

III.5.6. Surface spécifique

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures (Figure 18), exprimée en m² ou cm² par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés

(Souheila 2012):

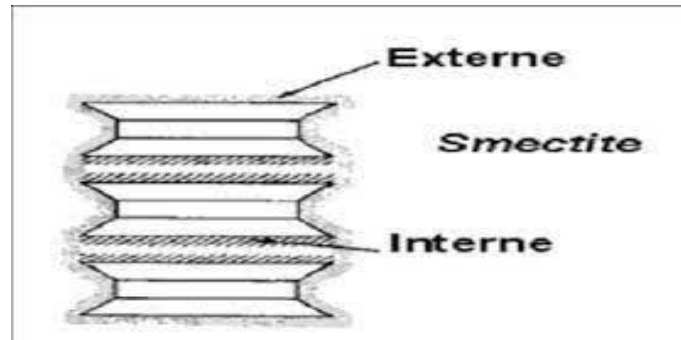


Figure 18. Surface externe et interne d'une particule argileuse (smectite).

- La disposition ou la superposition des feuillets qui 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 (Tableau 7). Cette surface apparente croît à furia mesure qu'on désorbé l'eau contenue dans l'argile.

Tableau 7. la surface spécifique de quelques minéraux argileux (DERAFA, 2015)

| | Surface interne(m ² /g) | Surface externe(m ² /g) | Surface totale(m ² /g) |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Kaolinite | - | 10-30 | 40-10 |
| Illite | 20-55 | 80-120 | 100-175 |
| Smectite | 600-700 | 80 | 700-800 |
| Chlorite | - | 100-175 | 100-175 |

III.6. Utilisation du charbon actif dans le domaine de traitement des eaux

Le charbon actif est utilisé par principal adsorbant (Figure 19). 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 (LU JINYAN 2005)

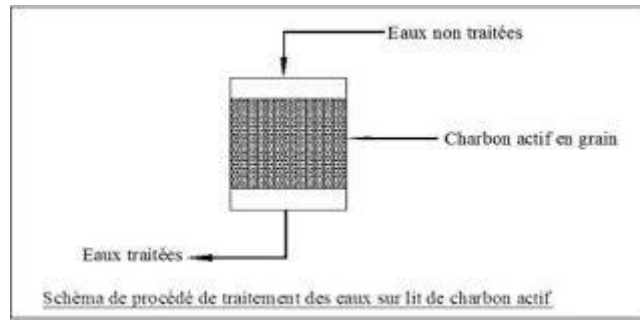


Figure 19. Schéma de procédé de traitement des eaux sur lit de charbon actif

Charbon actif en poudre (CAP): Le charbon actif en poudre (Figure 20) prend la forme de grains de tailles comprise entre 10 et 50 μm . Sous cette forme, ils sont souvent utilisés pour le traitement de l'eau (LU JINYAN 2005). Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide (NEJI SOUMAYA 2009).



Figure 20. Charbon actif en poudre

Charbon actif en grain (CAG): La forme du CAG (Figure 21) est irrégulière et sa taille est comprise entre 0,2 – 5 mm, avec 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 (DAINES CATHERINE et BOWKAYA BENGÜ. 2008).



Figure 21. Charbon actif en grain

D'après (LU JINYAN 2005) 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 élimine 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 est considéré comme un complément au traitement 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.7. Origine du charbon

Les charbons peuvent être préparés à partir de divers matériaux contenant du charbon d'origine végétale, minérale ou animale. Les principaux matériaux utilisés sont la houille (A.MARTINEZ-ALONSOL, 1997), les résidus de pétrochimie (F.RODRIGUEZ-REINOSO, 1992), les dérivés lignocellulosiques (F.GARCIA, A.ALONSO, 2002) et les polymères (L.Y.HSU, T.TENG, 2000)

parmi les dérivés lignocellulosiques nous citons les noyaux de pêche (C.A.PHILIP, 1996), d'abricot (M-MOLINA-SABIO, 1995 ET GERGOVA, 1996), d'olive (A.A.M.DAIFULLAH, 2003) et de datte (H.ASFOR, 1985) et les coquilles de noix de coco.

Des travaux antérieurs (F.BANAT, 2003) ont montré que les noyaux de datte possèdent un faible taux de cendre ce qui leur confère un excellent potentiel comme précurseur pour la préparation d'un charbon

III.8. Procédé fabrication du charbon actif

La préparation du charbon se fait en deux étapes principales (Bansalet Goyal, 2005). Dans un premier temps, le charbon brut est obtenu par carbonisation du matériau carboné poreux à des températures inférieures à 800° C dans une atmosphère inerte. Dans un second temps, l'activation du produit carbonisé pour dégager les cavités remplies des résidus de la carbonisation et pour développer la porosité du matériau et augmenter sa surface spécifique. Les propriétés du produit final sont en fonction de la nature de la matière première utilisée, la nature de l'agent activant et les conditions du processus de carbonisation et d'activation.

III.8.1 Carbonisation

La carbonisation (pyrolyse) sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 800 °C. Celle-ci permet obtenir un produit carboné solide et d'éliminer toutes les matières organiques volatiles (liquides et gazeux) (Bouziane, 2007). 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. La performance de cette opération dépend de plusieurs facteurs externes tels que la vitesse de chauffage (°C/min), la température finale (°C), le temps de résidence (minute's ou heures) et la nature du matériau de départ (Ibanez, 2002).

Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices entre eux. Ces derniers donnent naissance à une porosité primaire de produit carbonisé (Slasli, 2002). Il existe une température de pyrolyse pour rendement est donné par

$$\text{Rendement}(\%) = \frac{\text{masse initial} - (\text{masse initial} - \text{masse final})}{\text{masse initial}} \times 100$$

III.8. Propriétés du carbon actif

III.8.1. 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 22). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon (ZEN SOUMIA 2016).

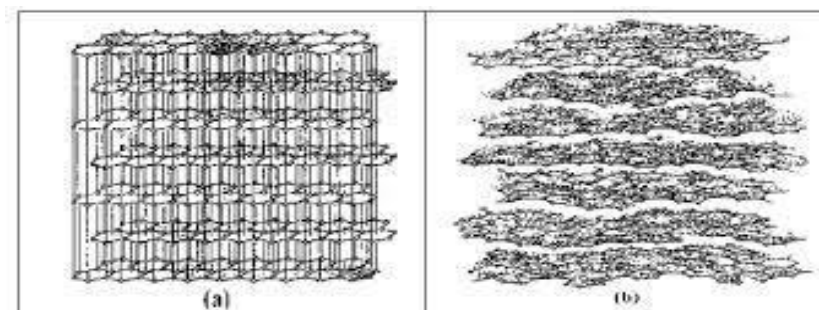


Figure 22. LA Structure cristalline du graphite (a) et de structure graphitique d'un charbon actif

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 généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique la (Figure 23) Il s'agit des trois catégories (LU JINYAN 2005):

- **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 m².g⁻¹) ils influencent faiblement la capacité d'adsorption (LU JINYAN 2005).
- **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 m². g⁻¹) peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption (LU JINYAN 2005).
- **Micropores:** constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (< 2nm) correspond à la taille des molécules simples leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption (LU JINYAN 2005)

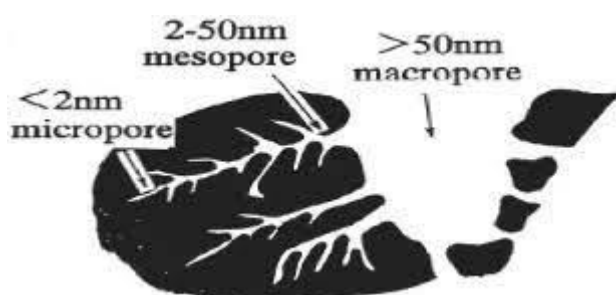


Figure 23. Structure des pores du charbon actif

III.8.2. Propriétés chimique

La présence de la nature chimique hétérogène du charbon actif (CA) est principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygènes, 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 (ZEN SOUMIA 2016).

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^{''}) (BANSAL ROOP 2005).

Les groupements d'acides de surface (carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones), sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif (Figure 25)(NEJI SOUMIA 2009).

Les sites basiques (certains ethers et carbonyles) sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Ces derniers représentent les Feuillettes polyaromatiques constituant la structure du charbon actif (Figure 24)

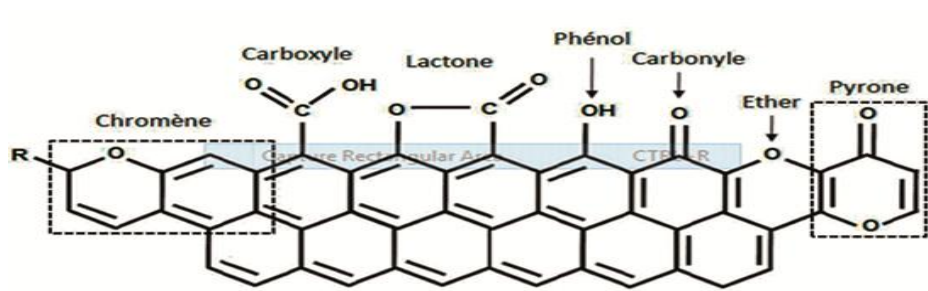


Figure 24. modèle d'un fragment d'une surface de charbon actif oxydé

II.9. Régénération du charbon actif

Après un certain temps de traitement de l'air, d'un gaz ou d'un liquide, le charbon actif finit par être saturé ou perd beaucoup de son efficacité. À la différence du charbon actif en poudre (incinéré ou mis en décharge) le charbon actif en grain peut — dans une certaine mesure — être recyclé.

La méthode la plus utilisée est la « *réactivation thermique* » : le charbon actif est placé dans un four entre 700 °C et 900 °C en présence de [vapeur d'eau](#). Les molécules adsorbées sont dévolatilisées. Si elles sont organiques, elles sont [pyrolysées](#). Le résidu présent dans les pores d'adsorption est gazéifié au moyen de la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère du four. Le charbon actif retrouve sa structure initiale libre de tout polluant.

Il peut être également régénéré par des lavages acides ou alcalins. Dans Ce CAS, il ne récupère qu'une partie de sa capacité, car il n'est pas possible d'éliminer la totalité des molécules adsorbées. On parle alors de capacité de travail.

III.10. 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 Feuillet 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

Procédure expérimentale

et

Résultats et Discussions

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 utilisées (charbon actif en poudre, et l'argile d'Adrar active) 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

Dans ce chapitre, nous allons étudier l'élimination des nitrates en solutions synthétiques de l'eau distillée par adsorption en utilisés un charbon actif en poudre (CAP) et l'argile acidifiée(Aa) , 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-seconde 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.

IV.2.La préparation de solution mère de 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
- 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.

Attention : la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau dégage beaucoup de chaleur.

D'autre part, la quantité dissoute en fait une solution extrêmement corrosive.

- 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

Établissement de la droite étalonnage

1. Dans une série de flacons de 60 mL, introduire successivement (Tableau8)
2. Numéro des flacons T I II III IV V VI VII VIII X

Tableau 8 .données de la courbe d'étalonnage

| Numéro des flacons | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | X |
|--|----|----|-----|----|----|----|-----|------|----|
| Solution stock de nitrate de potassium à 50 mg.l ⁻¹ d'ions nitrates(ml) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 |
| Eau distillée(ml) | 10 | 9 | 8 | 7 | 6 | 5 | 4 | 2 | 0 |
| Solution de salicylate de sodium(ml) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Concentration en ions nitrates en mg.l ⁻¹ | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 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).

1. Laisser refroidir.

2. Reprendre le résidu par 2 mL d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes.
3. 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(photo3).



Photo.3.les résultats

4. Mesurer l'absorbance de chaque échantillon au colorimètre (longueur d'onde : 415 nm)(Photo4) et construire le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates ($A = f[\text{nitrates}]$)(Figure26)



Photo4.spectrophotomètre UV utilisé pour le dosage des nitrates et le diagramme d'étalonnage.

la courbe d'étalonnage a été établie par mesure de l'absorbance d'une série des solution étalons de nitrates (de 0 à 50 mg/l)en eau distillée Tableau9 et la figure 25 présentent de la courbe d'étalonnage

Tableau 9 données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates en eau distillée

| NO_3^- (mg/l) | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Absorbance à 415nm | 0.0268 | 0.3063 | 0.6110 | 0.8551 | 1.182 | 1.1979 | 1.3087 | 2.0586 | 2.4824 |

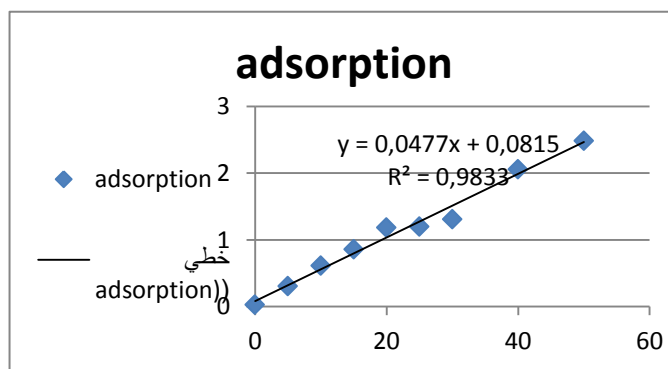


Figure 25. exemple de la courbe d'étalonnage préparée pour le dosage des nitrates en UV en eau distillée (A=f(nitrates)).

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-ci correspond à la relation suivante : Absorbance = a .(NO_3^-)(mg/l)+b

IV.2.1.3. Dosage dans l'échantillon

1. Introduire 10 mL d'eau à analyser dans un récipient de 60 mL
2. Ajouter 50 μ l de solution d'hydroxyde de sodium de 2N
3. Ajouter 1 mL de solution de salicylate de sodium
4. Evaporer chaque flacon au étuve portée à 80c⁰.
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. Effectuer la lecture au colorimètre (longueur d'onde : 415 nm).

IV.3. Caractéristique des absorbants testés

IV.3.1 Charbon actif en poudre (CAP)

C'est un charbon actif (Photo5) commercialisé ayant une surface spécifique égale à $.658\text{m}^2/\text{g}$ Et une granulomètre $20\mu\text{m}$

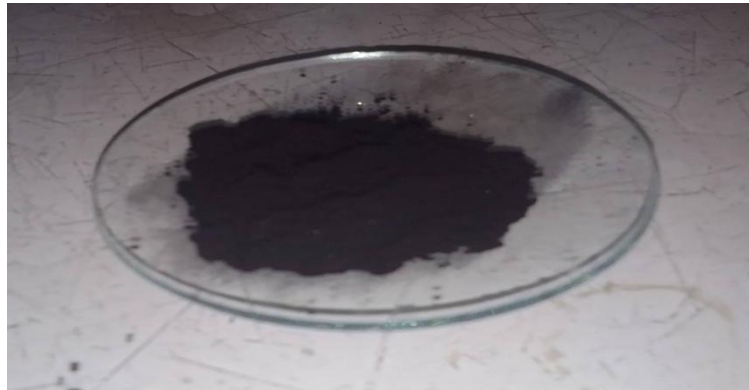


Photo5.charbon actif en poudre

IV.3.2 Argile d'Adrar :

l'argile utilisée dans nos travaux est l'argile (Photo6) calcique dans prélevée dans une zone au niveau du gisement qui se trouve au nord d'Adrar dans la ville d'Adrar.



Photo6.l'argile brut

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

L'activation de l'argile, nous avons mélangés 10g d'argile avec 100ml 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 filtrer sous vide dans le But d'éliminer l'excès d'acide chlorhydrique. Le filtrat obtenu est dans une étuve à 40C° Pendant 48 heures, puis il est broyé et conservé à l'abri de l'humidité.

IV.4. Techniques d'analyse des adsorbants testés

IV.4.1. 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 [JORDI,LLADO,VALERO,2015]. Cette la technique utilisée pour Identifie la structure cristalline ainsi que l'orientation des cristallites des couches minces Étudiées [GUEDIDI HANEN.2016]. Elle permet de discriminer des espèces minérales de même composition Chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite [JORDI,LLADO,VALERO,2015] (Photo7).

La figure 26 représente le schéma du principe de fonctionnement de cette technique. Le Faisceau de rayons X de longueur d'onde λ de 1.5406Å, 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 [GUEDIDI HANEN.2016]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

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.

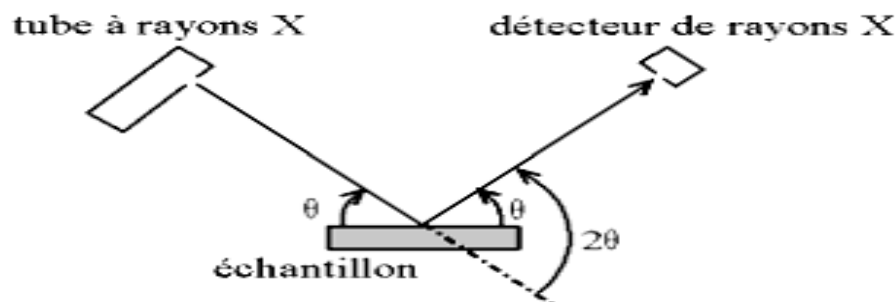


Figure26 schéma de principe de la diffraction des rayons X



Photo7 : l'appareil de diffraction de rayon X

IV.4.2 Les résultats de l'analyse DRX

argile d'Adrar:

le diagramme de diffraction des rayons X de l' argile brute sur la figure suivant(Figure27):

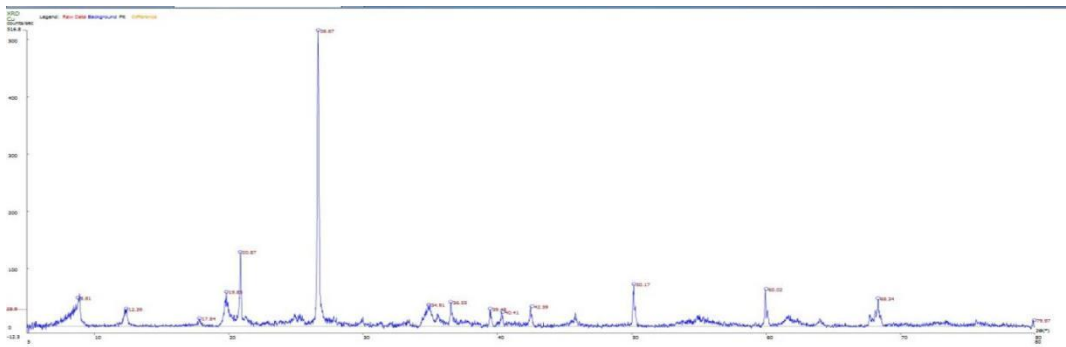


Figure27. le diagramme de diffraction de rayon X de l' argile

IV.5.Spectromètre infrarouge (IR)

La spectromètre infrarouge est un technique qui dépend de l'adsorption 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 dépende la masse du cation et des formes la liaison positive de l'oxygène . (CAZALET MARIE LOUSTAU.2012).

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

Qualitative : est représentée par le longueur positives auxquelles l'échantillon est absorbé.

Quantitatives : l'intensité de l'adsorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'adsorption. (CAZALET MARIE LOUSTAU.2012)

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

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

Pour l'analyse de l'échantillon, nous avons broyé 1% masse de 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. (CAZALET MARIE LOUSTAU.2012)(Photo8)



Photo8. l'appareil spectrophotomètre infrarouge IR

IV.5.1 Résultats de l'analyse IR

IV.5.1.1. Charbon active en poudre

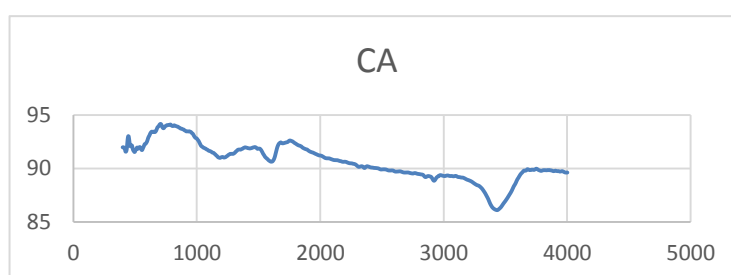


Figure28 Résultats de l'analyse IR Charbon active en poudre

IV.5.1.2. argile d'Adrar

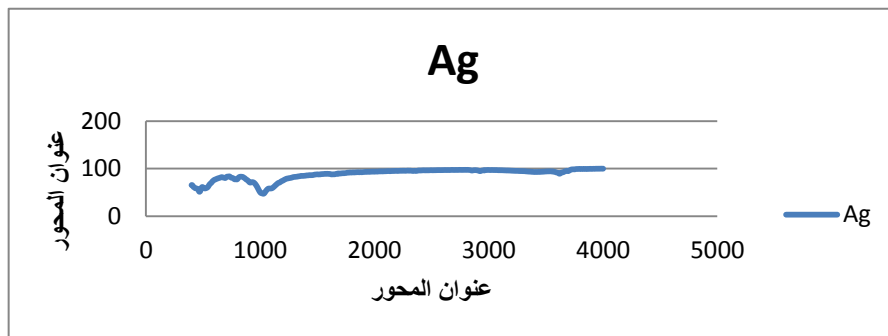


Figure29 Résultats de l'analyse IR l' argile

IV.1.3 argile activé

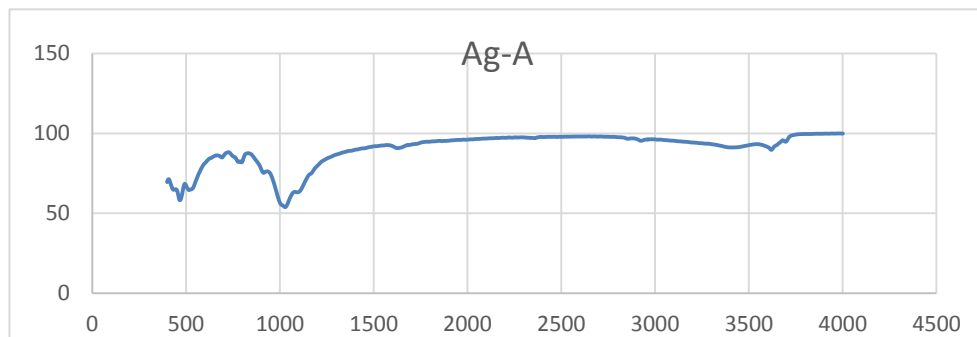


Figure30 Résultats de l'analyse IR l' argile activé

IV.6. Adsorption des nitrates sur CA

Nos essais ont porté sur des solutions synthétiques en eau distillée. Nous allons exposer les résultats de tous les essais étudiant l'effet de quelques paramètres sur l'élimination des nitrates par charbon actifs. L'application des modèles de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption sera bien détaillée afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Dans cette partie du travail, nous avons étudié l'élimination des nitrates des eaux par Adsorption sur le charbon actif en poudre.

IV.6.1. Étude cinétique

IV.6.1.1. Effet du temps d'agitation

Nous avons surveillé la teneur résiduelle et la quantité de nitrate absorbée dans les 4 h suivant contact (adsorbant). La concentration initiale de nitrate (C_0) a été fixée à 60 mg/l dans de l'eau distillée. La dose de l'adsorbant a CAP égale à 1 g dans volume 100ml de solution (figure31), a été introduit dans les tests d'étude cinétique étudié sans ajustement du Ph pour le

milieu (ph=6.62). Contrôle des nitrates adsorbé au cours du temps a permis de construire une courbe cinétique. Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau10)

Tableau.10.les résultats de effet du temps d'agitation

| Time | A | Ce | Qe |
|------|--------|---------|----------|
| 5 | 2.4284 | 49.9446 | 25.1385 |
| 10 | 2.4892 | 51.2382 | 21.9045 |
| 15 | 2.4812 | 51.0680 | 22.3300 |
| 20 | 2.5012 | 51.4936 | 21.266 |
| 30 | 2.2717 | 46.6106 | 33.4735 |
| 60 | 2.3214 | 47.6680 | 30.8300 |
| 90 | 2.391 | 49.1489 | 27.12775 |
| 120 | 2.3941 | 49.2148 | 26.9630 |
| 150 | 2.3953 | 49.2404 | 26.899 |
| 180 | 2.3943 | 49.2191 | 26.95225 |
| 210 | 2.3942 | 49.2170 | 26.9575 |
| 240 | 2.3940 | 49.2127 | 26.96825 |

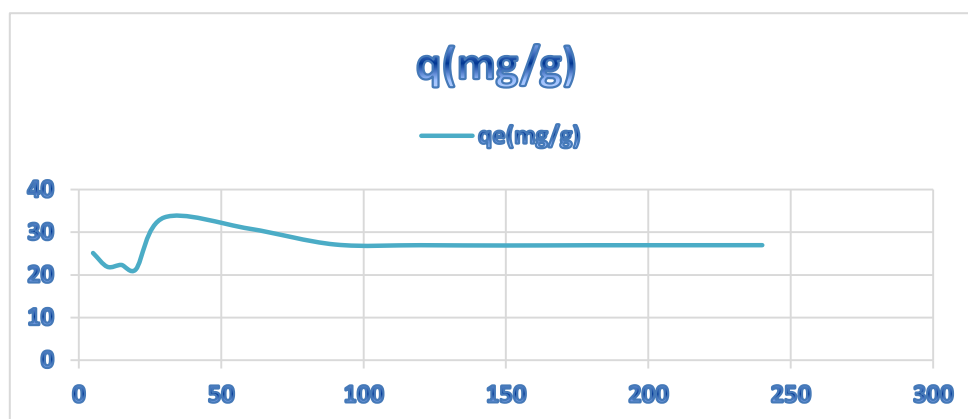


Figure31.évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction du temps d'agitation en distillée (CAP)

En suivant les courbes de la Figure 31 nous pouvons également voir que le processus

La rétention des ions nitrate par le charbon actif se fait en deux phases distinctes :

Au cours de la première étape, on remarque une augmentation de la quantité de nitrates q_t adsorbé (mg/g avec temps d'agitation jusqu'à la valeur maximale. Équilibre entre adsorbants et

adsorbants sont atteints entre 1,5 et 2 heures de contact, et cela D'après ces résultats, nous pouvons dire que la meilleure élimination des nitrates est

A travers ces résultats, nous pouvons dire que la meilleure élimination des nitrates

Observée clairement dans le cas du charbon actif en poudre. En effet, la quantité adsorbée q_t atteint son maximum après 30 minutes (33.4735mg/g) en eau distillée.

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 quel. Cette réversibilité du mécanisme d'adsorption pourrait être liée à la nature des interactions entre les ions nitrates et les molécules du charbon actif.

Figure31: évolution de la quantité de nitrate adsorbée en fonction du temps d'agitation en distillée (CAP)Le tableau 11 indique les quantités maximales absorbées des nitrates ainsi que les temps d'équilibre Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que la supériorité en termes d'efficacité L'adsorption de nitrate a été observée avec du charbon actif poudre (CAP)en utilisant de l'eau distillée

Tableau 11. Résultat optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrates sur CAP

| Eau | adsorbant | NO ₃ - initiale (mg/l) | NO ₃ -résiduelle (mg/l) | qt max (mg/g) | Temps d'équilibre |
|---------------|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------|-------------------|
| Eau distillée | CAP | 60 | 49.1489 | 33.4735 | 1.30 |

La désorption des ions nitrates par le charbon actif pourrait être expliquée par la nature physique des interactions adsorbat-adsorbant, la saturation des sites d'adsorption

IV.6.1.2 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.6.1.2.1. Model de pseudo-premier ordre

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

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303}t$$

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 32 Le tableau 12 récapitule les paramètres calculés en appliquant ce modèle

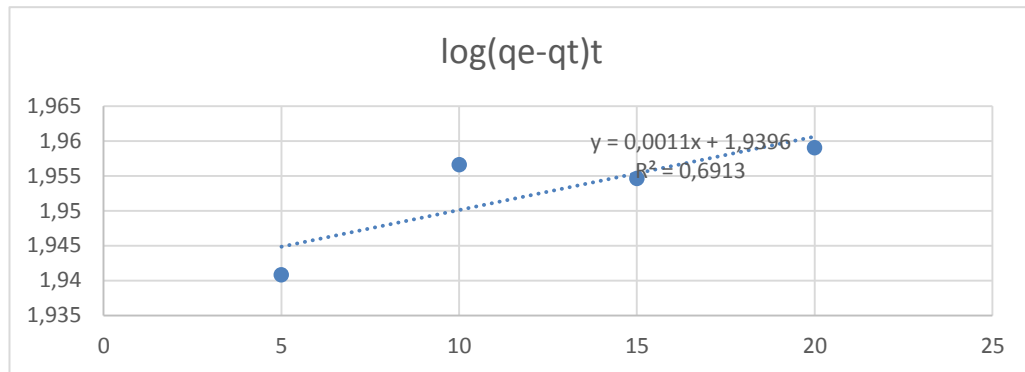


Figure32.récapitule les paramètres calculés en appliquant

Les résultats de la figure 32 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 12). 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 12. Les paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

| Modèle cinétique pseudo premier- order | | | qe exp(mg/g) | Paramètres |
|--|---------------|---------------------------|--------------|---|
| R ² | Qe cal (mg/g) | K ₁ (g/min.mg) | | |
| 0.6913 | 6.9559 | 0.00253- | 112.415 | Eau distillée c ₀ =60 mg /l, CAP |

IV.6.1.2.2. Model de pseudo-second ordre

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

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

La validité de l'équation de pseudo-second ordre est testée en traçant t/qt 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 figure33 et les valeurs de constantes calculées sont regroupées dans le tableau 13.

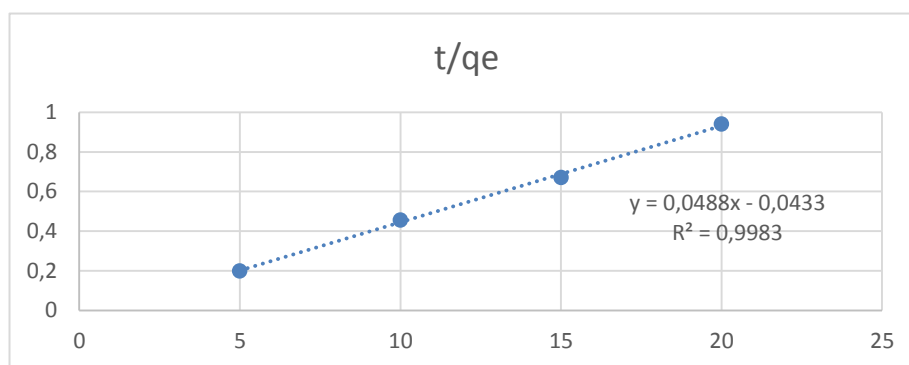


Figure 33 Linéarisation du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

La ligne droite de la figure 34 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 13). 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 13. Les paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption des nitrates sur CAP.

| Modèle cinétique pseudo Second- order | | | qe exp(mg/g) | Paramètres |
|---------------------------------------|---------------|---------------------------|--------------|---|
| R ² | Qe cal (mg/g) | K ₂ (g/min.mg) | | |
| 0.9983 | 204.918 | 0.054- | 112.415 | Eau distillée c ₀ =60 mg /l, CAP |

IV.6.1.3 Influence du pH de la solution

Le PH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, 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 1g de CAP mises en contact dans 15ml des solutions NO₃⁻ de concentration égale 60mg/1,(figure35)

Le pH de traitement a été varié entre 4 et 9. 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 correspond au temps d'équilibre (1.30)(photo9) déterminé préalablement pendant l'étude cinétique. Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau14)

Tableau.14.les résultats de influence du Ph de solution

| PH | A | Ce | qe |
|----|--------|---------|-----------|
| 4 | 0.5996 | 11.0340 | 122.415 |
| 5 | 0.8308 | 15.9531 | 110.11725 |
| 6 | 1.0612 | 20.8571 | 97.8571 |
| 7 | 1.0746 | 21.1404 | 97.149 |
| 8 | 1.3467 | 26.9297 | 82.67575 |
| 9 | 1.4156 | 28.3957 | 79.01075 |



Photo.9.résultats

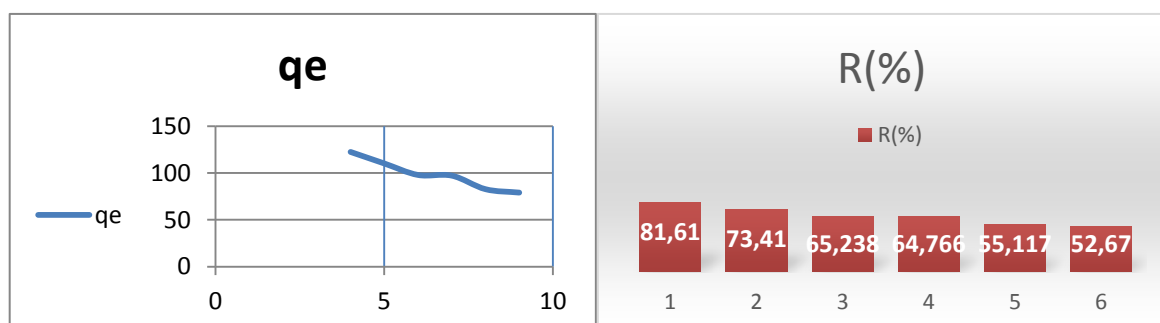


Figure.34..les valeur de la quantité des nitrates en fonction de PH et le pourcentage d'élimination

Nos résultats (figure 34) mettent en évidence 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 122.415mg/g à 79.01075mg/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

Dans ce sens, à pH égal à 4, 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 34) 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=4).(Photo9)

IV.6.1.4 Étude du rapport nitrates /charbon actif

IV.6.1.4.1. Effet de la dose de charbon actif

Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption des nitrates a été étudié en variant la dose introduit de 0.5 à 4 g/l dans des solutions de 1 litre(Figure35). Les essais ont été réalisés en testant des teneurs initiales en nitrates de 60mg/l pour l'eau distillée respectivement. Le tableau ci-dessous montre les résultats (Photo10)que nous avons obtenus (tableau15)

Tableau.15.les résultats de effet de la dose de charbon actif

| Dose de charbon | A | Ce | Qe |
|-----------------|--------|----------|-----------|
| 0.5 | 0.8201 | 15.7255 | 110.68625 |
| 1 | 0.8494 | 16.351 | 109.1225 |
| 1.5 | 1.0354 | 20.30808 | 99.2298 |
| 2 | 1.6530 | 33.4489 | 66.37775 |
| 2.5 | 2.2895 | 46.9894 | 32.5265 |
| 3 | 2.5957 | 53.5063 | 16.23425 |
| 3.5 | 2.6693 | 55.0723 | 12.31925 |
| 4 | 2.7965 | 57.7787 | 5.55325 |

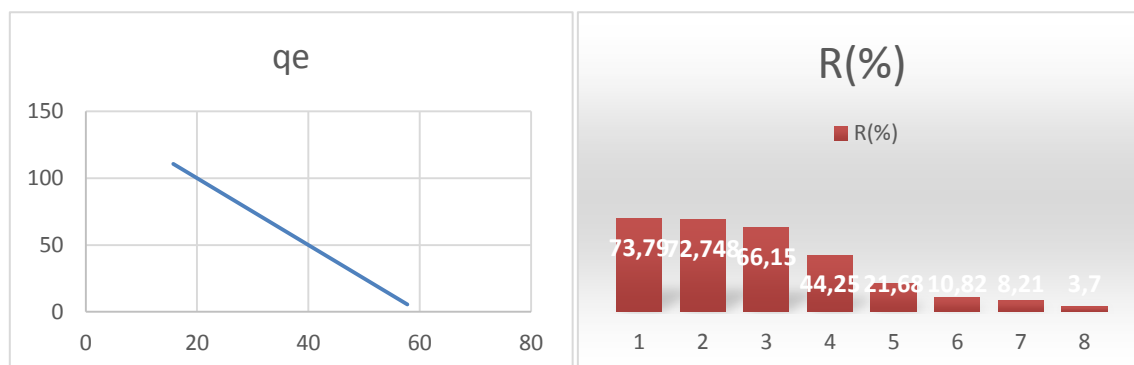


Figure 35. les valeur de la quantité des nitrates absorbé en fonction de dosage de CAP et le pourcentage d'élimination



Photo10.les résultat

IV.6.1.4.2. Effet de la teneur initiale en nitrates

Nous avons suivi l'efficacité de l'adsorption des nitrates dans l'eau distillée en variant leur concentration initiale entre 5 et 100 mg/l pour une dose fixe de l'adsorbant (0.01g). Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1.30h). Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau16).(voir figure36)

Tableau.16.les résultats de effet de la teneur initiale en nitrates

| C0 | A | Ce | qe |
|-----|--------|---------|----------|
| 5 | 0.3159 | 4.9989 | 0.033 |
| 10 | 0.5415 | 9.7978 | 3.033 |
| 15 | 0.7345 | 13.9063 | 10.937 |
| 20 | 0.8479 | 16.3191 | 27.60675 |
| 30 | 1.1223 | 22.1566 | 39.217 |
| 40 | 1.4533 | 29.1998 | 40.50075 |
| 60 | 2.1391 | 43.7914 | 40.5215 |
| 80 | 2.7056 | 55.8446 | 45.2913 |
| 100 | 2.9030 | 60.0425 | 59.93625 |

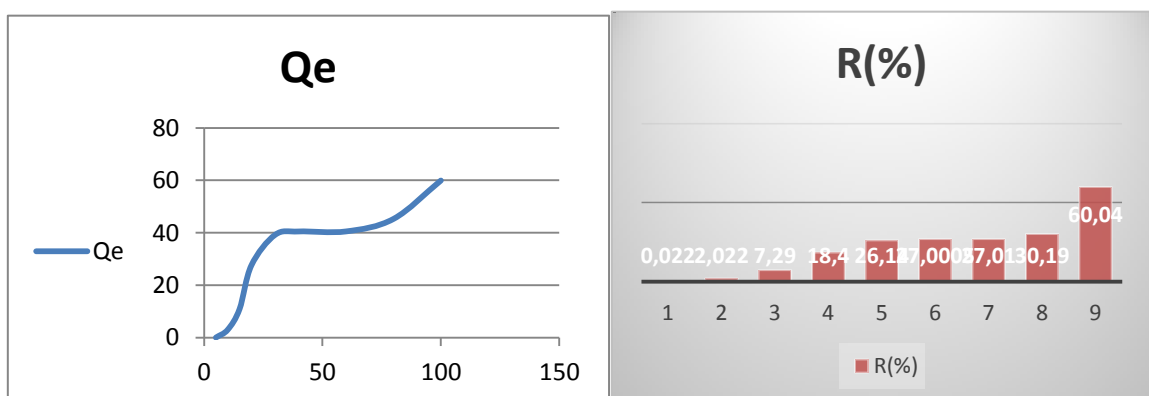


Figure36.les valeur de la quantités de nitrates en fonction de teneur et le pourcentage d'élimination

Les résultats illustrés sur la figure 36 montrent que la capacité d'adsorption du charbon actif évolue avec l'augmentation de la concentration initiale des nitrates et qu'il n'y a pas un palier dans la gamme des teneurs étudiées. Ceci montre que le charbon actif pourrait fixer une quantité des nitrates plus importante et que le taux de saturation n'a pas été encore atteint.

De ces résultats, il paraît d'une façon évidente, que le charbon actif en grains est plus performant que celui en poudre pour l'élimination des nitrates quel que soit la teneur initiale.

La comparaison des teneurs résiduelles en nitrates avec la norme de l'OMS pour les solutions contenant des concentrations dépassant cette norme est donnée par le tableau 17

Tableau 17: Résultats de la dénitrification des solutions de fortes teneurs initiales en nitrates.

| Charbon actif(1g/l)(temps d'agitation=1.30h) | Teneur initiale en nitrates(mg/l) | Teneur résiduelle en nitrates(mg/l) | Rendement(%) |
|--|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| | 60 | 43.7914<60(mg/l) | 27.01 |
| | 80 | 55.8446<60(mg/l) | 30.19 |
| | 100 | 60.0425>60(mg/l) | 60.04 |

Il est à remarquer que pour une teneur initiale dépassant 80 mg/l, la concentration résiduelle des nitrates devient supérieure à la norme de potabilité (50 mg/l selon l'OMS). Des résultats similaires ont d'ailleurs été reportés (*Ouakouak et al., 2013; Youcef et al., 2013*).



Photo11.les résultat

IV.6.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

IV.6.2.1. 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.

IV.6.3. 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).

IV.6.3.1. Isotherme de Langmuir

L'ajustement des données expérimentales de l'adsorption des nitrates selon l'équation de Langmuir est illustré par la figure 37. On a récapitulé dans le tableau 12 les paramètres calculés avec ce modèle.

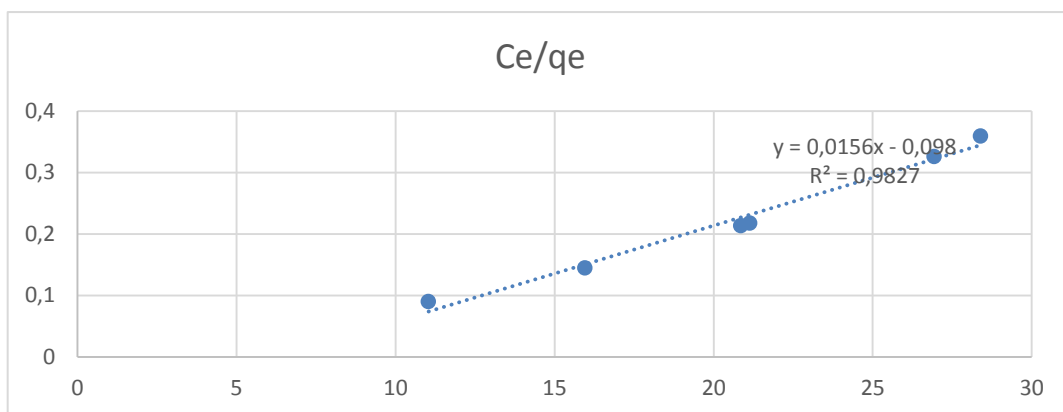


Figure 37. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Langmuir.

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. Les coefficients de corrélation obtenus par ce modèle sont assez bons. De même, la capacité maximale d'adsorption (q_m) calculées en utilisant ce modèle rejoignent globalement la variation des capacités expérimentales (tableau 18).

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

| Erreur | | | R^2 | langmuir |
|-------------|-------------|------------|-------|-----------------------------------|
| X^2 | SEE | RMSE | | |
| 505.2610922 | 45907.68839 | 107.303976 | 0.982 | Eau distillé $C_0 = 60$ mg/l, CAP |

IV.6.3.2 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 38 présente la ligne droite de l'ajustement linéaire et les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 19.

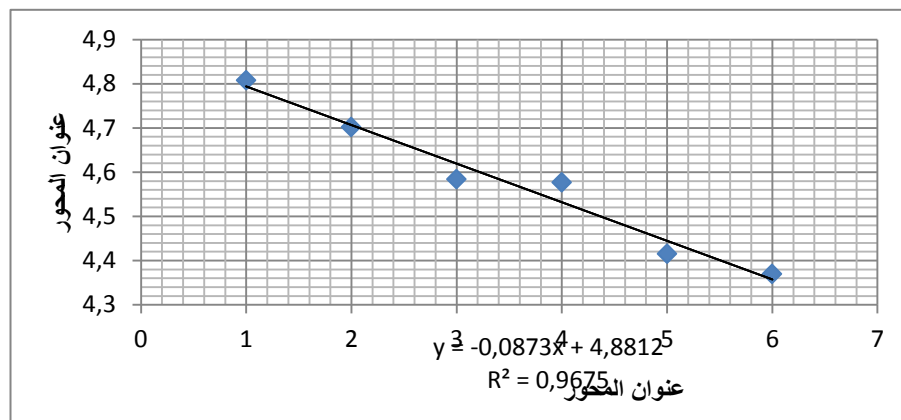


Figure 38. Modélisation des isothermes de l'adsorption des nitrates sur CAP par l'équation de Freundlich.

A travers ce résultat, il apparaît que la valeur du coefficient de détermination est élevée ($R^2 = 0,9667$). 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 19).

Tableau 19. Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur CAP.

| X ² | Erreur | | R ² | K _F | Langmuir | |
|----------------|-------------|------------|----------------|----------------|-----------------------------|---|
| | SEE | RMSE | | | Eau distill | é |
| 513467.8282 | 45461611.56 | 3371.26132 | 0.967 | 131.788 | c ₀ =60mg/l ,CAP | |

IV.7. Essais d'adsorption des nitrates sur l'argile

Dans cette partie, nous allons exposer les résultats des essais d'adsorption des nitrates sur l'argile d'Adrar. Les solutions étudiées sont d'une part des solutions synthétiques de l'eau distillée Contenant initialement 60 mg/l des nitrates

IV.7.1 Étude cinétique

IV.7.1.1 Effet du temps d'agitation

L'effet du temps d'agitation a été examiné durant 4 heures de contact, la dose de argile introduite est de 1g dans 100ml. La concentration initiale des nitrates était 60 mg/l pour l'eau distillée(Pho12). Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau20) .

Tableau.20.les résultats de effet du temps d'agitation

| Time | Q _e | A | C _e |
|------|----------------|---------|----------------|
| 1 | 21.46875 | 2.2974 | 47.1595 |
| 3 | 27.4415 | 2.3851 | 49.0234 |
| 5 | 41.10125 | 2.1283 | 43.5595 |
| 10 | 41.92025 | 2.1129 | 43.2319 |
| 15 | 42.49475 | 2.1021 | 43.0021 |
| 20 | 40 | 2.1490 | 44 |
| 60 | 32.4150 | 2.1788 | 47.034 |
| 120 | 31.9575 | 2.3002 | 47.2170 |
| 180 | 33.9735 | 2.2623 | 46.4106 |
| 240 | 2.1021 | 43.0021 | 42.49475 |

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 $q_t = f(t)$ (figure39)

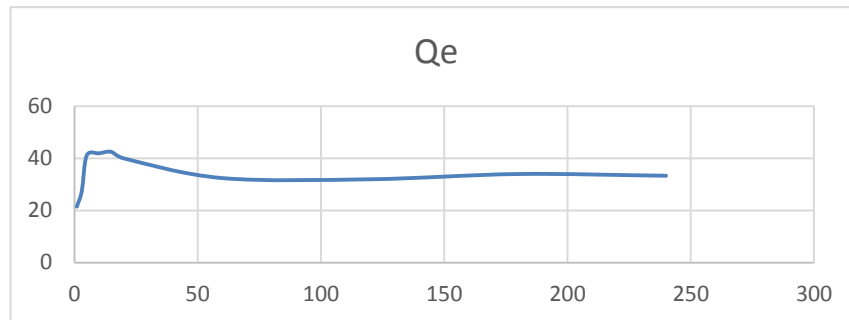


Figure 39. Variation de la quantité des nitrates adsorbée en fonction du temps d'agitation Aa

Les résultats de la figure39. montrent l'existence de deux zones bien distinctes dans la courbe de la cinétique d'adsorption des nitrates sur la argile.

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 10 minutes respectivement pour l'eau distillée.

Dans un second temps, 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).

Le résultat optimal à l'équilibre d'adsorption des nitrates sur argile est regroupé dans le tableau21

Tableau21.les résultat optima de l'étude cinétique d'adsorption des nitrate sur Aa

| Eau distillée, argile | No3-initiale (mg/l) | NO3-résiduelle (mg/l) | q_t max (mg/g) | Temps d'équilibre |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------|-------------------|
| | 60 | 47.034 | 42.4948 | 1h |



Photo12.les résultats

IV.7.1.2 Analyse de la courbe cinétique

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

IV.7.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par l'argile a été donné sur la figure 40

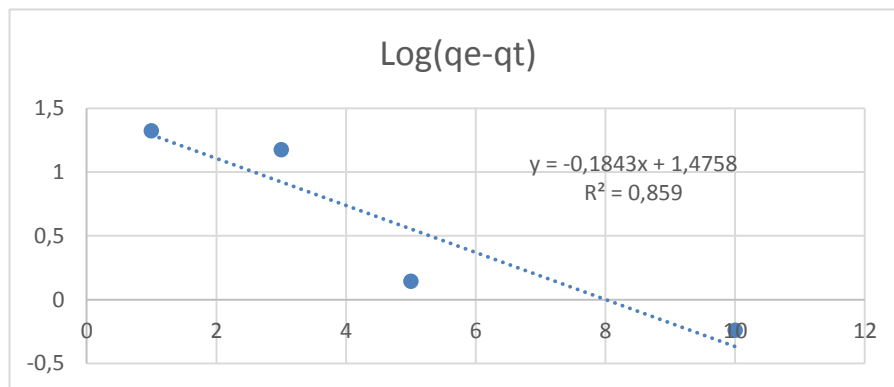


Figure 40. Linéarisation du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur Aa

A Travers les résultats obtenus dans la figure 41 et le tableau 22 nous avons remarqué que le modèle pseudo premier-ordre nous permet de décrire la cinétique d'adsorption sur l'argile acidifiée, 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 (22) suivant :

Tableau 22. Paramètres du modèle de pseudo premier-ordre de l'adsorption des nitrates sur l'argile acidifiée(Aa)

| Modèle cinétique pseudo premier- ordre | | | q _e exp(mg/g) | Paramètres |
|--|---------------------------|---------------------------|--------------------------|---|
| R ² | Q _e cal (mg/g) | K ₂ (g/min.mg) | | |
| 0.859 | 4.374 | 0.424 | 112.415 | Eau distillée c ₀ =60 mg /l, CAP |

IV.7.1.2.2. Model de pseudo-second ordre

L'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des nitrates par l'argile a été donné sur la figure 41.

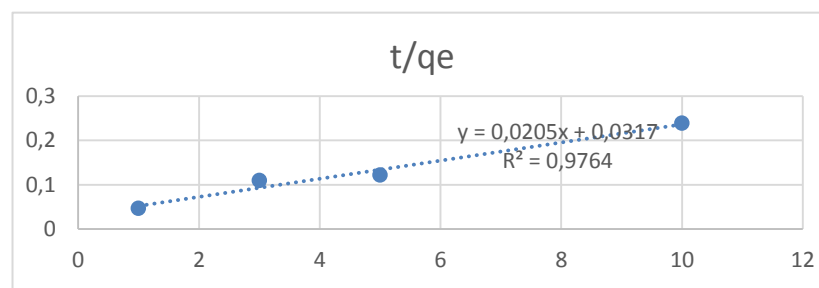


Figure 41. Linéarisation du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur Aa.

Nous avons remarqué sur la figure 41 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 (23) :

Tableau 23. Paramètres du modèle de pseudo second-ordre de l'adsorption des nitrates sur l'argile acidifiée (Aa).

| Modèle cinétique pseudo Second- ordre | | | q _e | Paramètres |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------|---|
| R ² | Q _e cal (mg/g) | K ₂ (g/min.mg) | exp(mg/g) | |
| 0.9764 | 48.780 | 0.646 | 112.415 | Eau distillée c ₀ =60 mg /l, CAP |

IV.7.1.3. Influence du pH de traitement

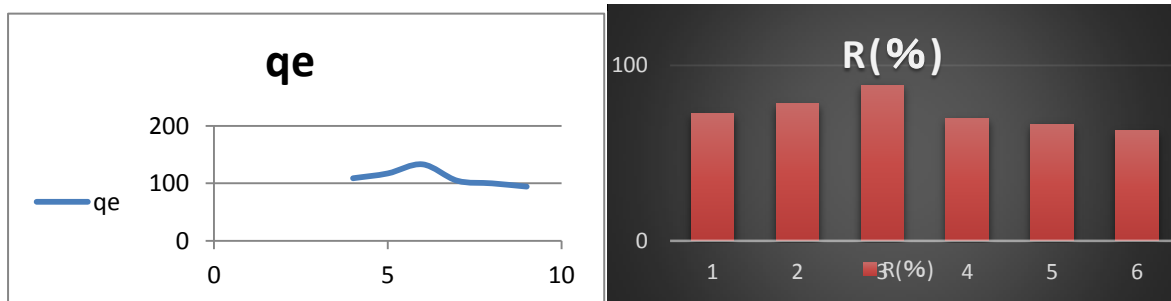
Nous avons fixé la dose de l'argile (1 g/l) et la concentration initiale des nitrates et on a fait varier le pH entre 4 et 9. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (1 heures pour l'eau distillée)(photo13).Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau24) .

Tableau.24.les résultats de influence de Ph de traitement

| Ph | A | Ce | Qe |
|----|--------|---------|-----------|
| 4 | 0.8563 | 16.4957 | 108.76075 |
| 5 | 0.6989 | 13.1468 | 117.133 |
| 6 | 0.4007 | 6.8021 | 132.99475 |
| 7 | 0.9380 | 18.2340 | 104.415 |
| 8 | 1.0230 | 20.0415 | 99.89625 |
| 9 | 1.1298 | 22.3148 | 94.213 |

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 42). Nous pouvons observer également que la quantité des nitrates adsorbée augmente avec la valeur de pH et atteint son maximum à $pH=6$. Ensuite, elle décroît en utilisant que ce soit l'eau distillée

**Figure 42. variation de la quantité des nitrates en fonction de PH de la solution de Aa**

La fixation des nitrates sur l'argile s'effectue par un échange des anions et par des forces d'attraction électrostatiques entre les ions nitrates et la surface de l'argile. 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 l'argile et l'adsorption des ions par des forces électrostatiques d'attraction est donc favorisé.

L'augmentation de l'adsorption à des pH entre 4 et 6 est due aussi à l'intervention de l'adsorption par échange d'ions. Nous avons estimé que l'échange ionique est maximal à pH 6 quel que soit le milieu de dilution.

A des pH > 6, le nombre de sites d'adsorption négatifs augmente de plus en plus, ce qui peut diminuer l'adsorption des anions nitrates. Il y aurait aussi une compétition entre les ions nitrates et les ions Hydroxyles (OH⁻) sur les sites d'adsorption de l'argile. ont indiqué que l'adsorption des nitrates sur l'argile est maximale à des pH acides.

De même, le maximum d'élimination des nitrates est atteint à pH=6 en utilisant une argile



Photo13.les résultats

IV.7.1.4. Étude du rapport nitrates /Aa

IV.7.1.4.1. Effet de la dose de Aa

Nous avons suivi la variation de la quantité adsorbée des nitrates ainsi que le rendement de dénitrification en fonction de la dose de l'argile introduite (entre 0.5 et 4 g/l)(Figure43). Les solutions testées contiennent des teneurs initiales en nitrates de 60 mg/

l (eau distillée)(Photo14).Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau25) .

Tableau.25.les résultats de effet de la dose de Aa

| Dose de argile | A | Ce | Qe |
|----------------|--------|---------|-----------|
| 0.5 | 0.6004 | 11.0510 | 122.3725 |
| 1 | 0.9378 | 18.2297 | 104.42575 |
| 1.5 | 1.2576 | 25.0340 | 87.415 |
| 2 | 1.2741 | 25.3851 | 86.53752 |

| | | | |
|-----|--------|---------|----------|
| 2.5 | 1.3162 | 26.2808 | 84.298 |
| 3 | 1.3581 | 27.1723 | 82.06925 |
| 3.5 | 1.3758 | 27.5489 | 81.12775 |
| 4 | 1.4940 | 30.0638 | 74.8404 |

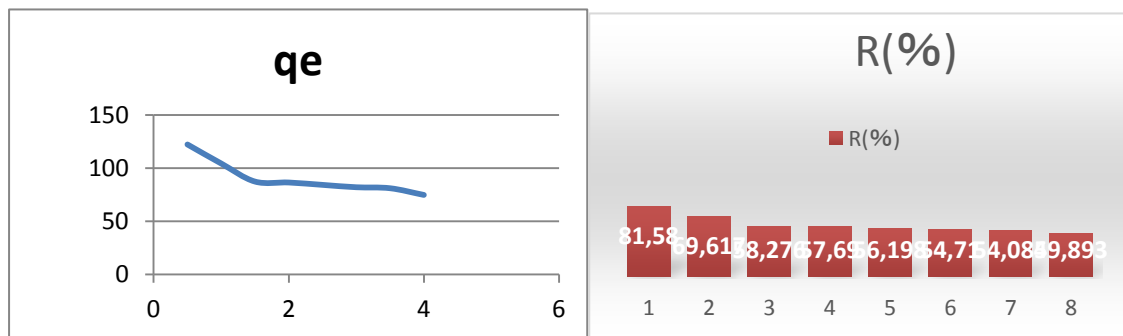


Figure43.effet de dosage de Aa en nitrates sur la quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination des nitrates en Aa

A partir de ces résultats, nous avons observé que la quantité adsorbée des nitrates q_e (mg/g) a diminué avec la dose de l'adsorbant quel que soit le milieu de dilution et la argile(Figure43)

Cela peut s'expliquer par le fait que la teneur initiale en nitrates était fixe (diminution du rapport nitrates/argile). En parallèle, le rendement d'élimination des nitrates a évolué en fonction de la masse de argile jusqu'à une valeur maximale correspondant à une masse de 1g de argile, puis il diminue. Cela indique que la dose de 1g/l est la dose optimale pour la dénitrification des deux solutions testées. Certains auteurs (Masukume et al., 2010; Bekele et al., 2014) ont indiqué qu'il y a eu stabilité du pourcentage d'élimination à partir d'une certaine dose de l'argile, ceci en raison du chevauchement de sites actifs à des doses plus élevées de l'adsorbant



Photo14.les résultats

IV.7.1.4.2 L'effet de la teneur initiale en nitrates

La teneur initiale en nitrates dans l'eau distillée a été variée de 5 à 100 mg/l pour une dose de argile fixe de 1g/l(Figure44). Le temps d'agitation est de 1.5 heures, le pH des solutions n'a pas été ajusté. Le tableau ci-dessous montre les résultats que nous avons obtenus (tableau26)(photo15)

Tableau26.les résultats de la teneur initiale en nitrates

| C0 | A | Ce | Qe |
|-----|--------|----------|----------|
| 5 | 0.2979 | 4.6169 | 11.4905 |
| 10 | 0.4259 | 7.3403 | 39.8942 |
| 15 | 0.5591 | 10.1742 | 48.258 |
| 20 | 0.7045 | 13.2666 | 50.5 |
| 30 | 0.9876 | 19.29145 | 53.54275 |
| 40 | 1.0498 | 20.6138 | 72.69825 |
| 60 | 1.4603 | 29.3484 | 76.629 |
| 80 | 1.8757 | 38.1872 | 78.399 |
| 100 | 2.1342 | 43.6867 | 84.4699 |

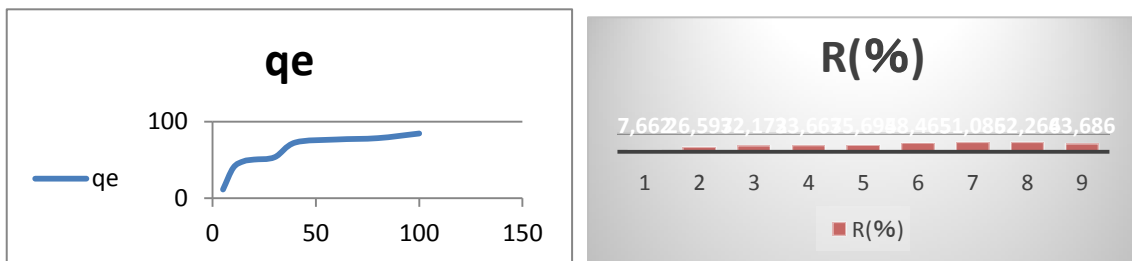


Figure 44. effet de teneur initiale en nitrates sur la quantité absorbée et le pourcentage d'élimination des nitrates en Aa

Les résultats illustrés sur la figure 45 mettent en évidence que la capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale des nitrates aussi bien en utilisant Aa que Celle activée. Cela est dû à l'accroissement de nombre des ions nitrates en solution.

Figure (44) indique que l'efficacité maximale d'élimination des nitrates pour le premier niveau est (84.4699 mg/g) en utilisant Aa. Après cela, l'efficacité d'élimination des nitrates diminue en raison d'une plus grande saturation des sites sur la surface de l'argile.

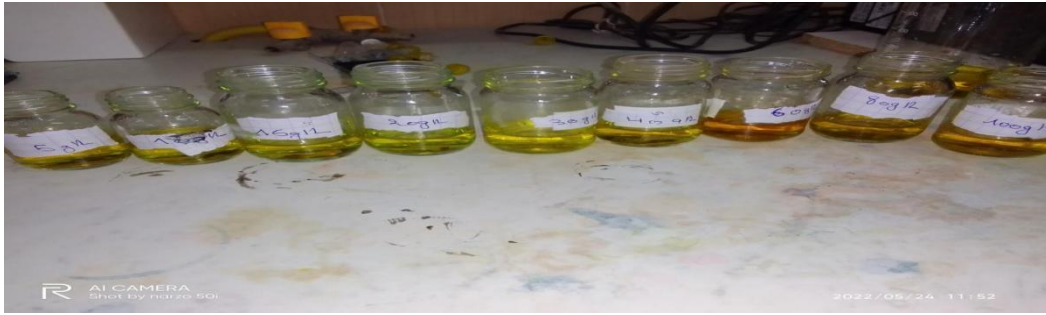


Photo15.les résultats

IV.7.2. Étude de l'équilibre d'adsorption des nitrates

IV.7.2.1. Isotherme d'adsorption

L'isotherme expérimentale de l'adsorption des nitrates par la Aa est donnée par la courbe de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la quantité des nitrates en solution (C_e) (figures 45)

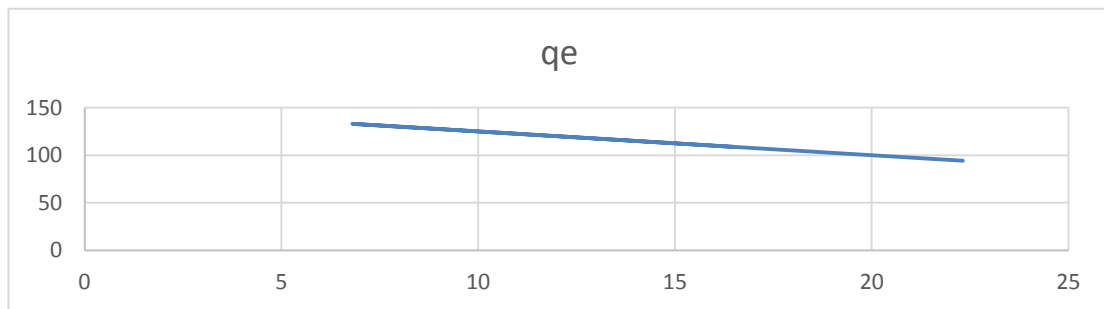


Figure 45. Isotherme expérimentale d'adsorption des nitrates sur argile acidifiée.

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.7.2.1. 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 Aa. Le calcul des erreurs statistiques (RMSE, X^2 , SSE) est très utile pour déterminer le meilleur modèle.

IV.7.2.1.1. Isotherme de Langmuir

La courbe de l'ajustement linéaire selon le modèle de Langmuir est donnée dans la figure 46, 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 27.

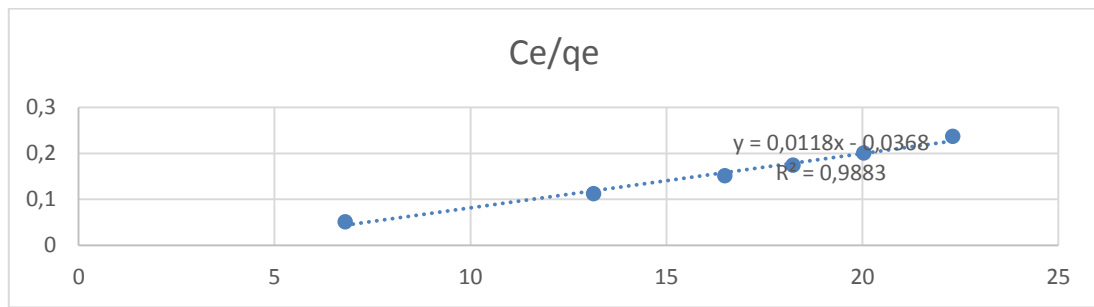


Figure 46. Modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates sur Aa par l'équation de Langmuir.

Les résultats ont montré que l'isotherme de Langmuir peut décrire l'adsorption des nitrates sur Aa 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 27). 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 27. Constantes de l'isotherme de Langmuir et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Aa

| Erreur | | R^2 | | K_L | langmuir |
|------------|------------|------------|--------|---------|--|
| X^2 | SEE | RMSE | | | |
| 102.839625 | 1232.92218 | 55.5110897 | 0.9883 | 131.788 | Eau distillé $c_0=60\text{mg/l}$, CAP |

IV.7.2.1.2. 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 47. Les valeurs des paramètres de modélisation sont données dans le tableau 28

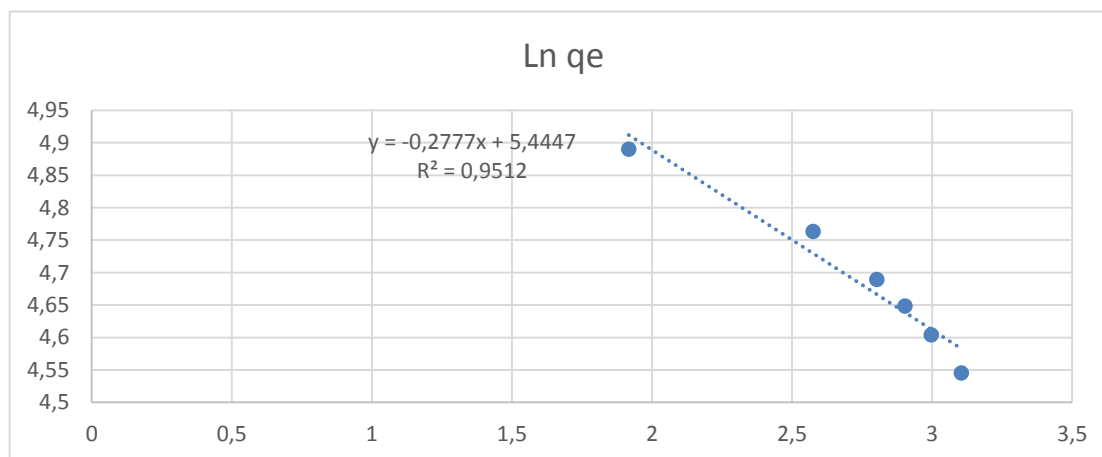


Figure 47. Modélisation des isothermes l'adsorption des nitrates sur Aa par l'équation de Freundlich.

A travers ce résultat nous avons remarqué que la valeur de coefficient de détermination est élevée ($R^2 = 0,951$). Nous trouvons que les valeurs de l'exposant de Freundlich n est entre 0 et 10 ($n = -0,2777$), ce qui montre que l'adsorption est plus favorable. Et les valeurs des erreurs statistiques sont faibles (tableau 28).

Tableau 28 Constantes de l'isotherme de Freundlich et les valeurs de l'erreur calculée de l'adsorption des nitrates sur Aa.

| Erreur | | | R^2 | K_F | frendlich |
|-------------|-------------|-----------|-------|----------|--|
| X^2 | SEE | RMSE | | | |
| 743205.0638 | 45461611.56 | 3371.2632 | 0.951 | 231.5278 | Eau distillé $c_0=60\text{mg/l}$, CAP |

IV.8.conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons présentés les caractéristiques des produits et appareils utilisés dans cette étude. Nous avons présenté un 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 , l'argile acidifie) avec les résultats des techniques d'analyses de ces matériaux (DRX et IR).

A ce chapitre nous avons étudié l'adsorption des nitrates sur le charbon actif en poudre(CAP) et l'argile d'adrar Les résultats obtenus ont montré que :

-Le temps d'équilibre de CAP 90minutes et Aa 60minutes.

- La quantité des nitrates adsorbée à l'équilibre 33.4735 mg/g pour CAP et 42,49475 mg/g pour l'argile acidifiée .

- Le modèle de pseudo-second est le modèle adéquat pour décrire l'adsorption des nitrates CAP et Aa.

- Le pH, la dose de CAP et la teneur initiale en nitrates affectent sur l'adsorption.

- L'isotherme d'adsorption est représentée par les équations de Langmuir et Freundlich.

Nous concluons de la comparaison des résultats que l'argile est celui qui adsorbe des nitrates plus que le charbon actif.



Conclusion générale

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 argile 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 adsorbants tels que le charbon actif (CAP) et l'argile d'adrar acidifiée(Aa)

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 théories 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 l'argile 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 adsorbants 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 adsorbants/adsorbants, des modèles d'adsorption cinétique et isométrique ont été appliqués. A travers les résultats du test de l'argile acidifiée(Aa), nous avons remarqué que l'argile a une efficacité d'élimination des nitrates élevée de (42,49475 mg/g), dans de l'eau distillée

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

Les résultats obtenus par la modélisation des isothermes expérimentales d'adsorption ont montré l'applicabilité de tous les modèles étudiés. Les meilleurs isothermes ayant permis de bien décrire les données expérimentales de l'adsorption sont ceux de Langmuir .

Conclusion générale

Après toutes ces expériences et études, l'essentiel pour nous était que les résultats de l'argile acidifiée de notre pays Adrar sont plus puissants pour éliminer les nitrates dans l'eau que les résultats du charbon actif.



Références

Références

1. A.M.DAIFULLAH, B.S.GIRGIS, Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects 214,181-193,2003.
2. MARTINEZ-ALONSOI, M, J Damond, M.A.Montes-Moran, J.M.D.Tascon, Microp.Mater.11,303,1997.
3. Almeida, C. A. P., N. A. Debacher, A. J. Downs, L. Cottet, et C. A. D. Mello. 2009. « Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay ». Journal of colloid and interface science
4. Amin, N. C., Y. Y. J. Andji, M. Aké, S. F. Yolou, A. Touré-Abba, et G. Kra. 2009. « Mineralogy and physicochemistry of the clays used in the Burulli ulcer treatment in Côte d'Ivoire ». J. Sci. Pharm. Biol 10: 21–30.
Application à l'adsorption des colorants cationiques ».
5. Banat, F. A., B. Al-Bashir, S. Al-Asheh, et O. Hayajneh. 2000. « Adsorption of phenol by bentonite ». Environmental pollution
6. BENREGREG, Fatma. 2015. « Elimination d'un colorant cationique (éthyle violet) EV par adsorption sur un matériau forestier traité par hydroxyde de potassium (KOH) ». <http://dspace.univsetif.dz:8888/jspui/bitstream/123456789/205/1/MASTER2%20BEN>
7. BOUAZZA, Fayza. 2012. « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées ». <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/695>.
8. Bougard, Daisy. 2004. « Traitement biologique d'effluents azotés avec arrêt de la nitrification au stade nitrite ». École nationale supérieure agronomique (Montpellier). <http://www.theses.fr/2004NSAM0007>.
9. Bougdah, Nabil. 1955. « Doctorat en sciences ». Université de Lorraine-France.
10. Bougherara, Hassina. 2016. « Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique Université Mentouri Constantine Faculté Des Sciences Exactes
11. A.PHILIP, B.S.GIRGIS, J.Chem.Technol.Biotechnol.67,248,1996.
12. Chang, Yue, Xueqian Lv, Fei Zha, Yonggang Wang, et Ziqiang Lei. 2009. « Sorption of p-nitrophenol by anion-cation modified palygorskite ». Journal of hazardous materials <https://papyrus.bib.umontreal.ca/xmlui/handle/1866/2773>.
13. Chossat, Jean-Claude. 2005. La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols: choix des méthodes. Ed. Tec & Doc. Département De Chimie . <http://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/BOU5615.pdf>.
14. DERAFA, Garmia. 2015. « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée:
15. Ding, Zhe, et Ray L. Frost. 2004. « Study of copper adsorption on montmorillonites using thermal analysis methods ». Journal of colloid and interface science
16. DJEFFAL, Lemya. 2008. « Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région de Annaba ». Université Badji
17. EL HACHMI, Abdelhadi. 2013. « Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdales ».
». <http://www.memoireonline.com/06/15/9140/Argile-et-mineraux-argileux-proprietes-physico-chimiques-et-proprietes-et-proprietes-collo.html>.
18. El-Bayaa, A. A., N. A. Badawy, et E. Abd AlKhalik. 2009. « Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral ». Journal of hazardous materials 170 (2): 1204–1209.

Références

19. Errais, Emna, Joelle Duplay, Fadila Darragi, Inès M'Rabet, Amélie Aubert, Fabienne Huber, et Gilles Morvan. 2011. « Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters ». *Desalination* 275 (1): 74–81.
20. F.BANAT, S.AL-ASHEH, L.AL-MAKHADMEH, *Process. Biochem.*, 39,193,2003.
21. F.GARCIA, A.ALONSO, J.TASCON, *J.Anal.Pyrol.* 63,283,2002.
22. F.RODRIGUEZ-REINOSO, M.MOLINA-SABIO, *Carbon* 30,1111,1992.
23. Fan, Qiaohui, Zhan Li, Haogui Zhao, Zehong Jia, Junzheng Xu, et Wangsuo Wu. 2009. « Adsorption of Pb (II) on palygorskite from aqueous solution: effects of pH, ionic strength and temperature ». *Applied Clay Science*.
24. Felhi, M., A. Tlili, M. E. Gaied, et M. Montacer. 2008. « Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia ». *Applied Clay Science* 39 (3):
25. Flora Barba. 2012. « Characterization and properties of treated smectites ». *Journal of the European Ceramic Society* 32 (11): 2831–2841.
26. Freudenthal, Gad. 1983. « Theory of matter and cosmology in William Gilbert's *De magnete* ». *Isis* 74 (1): 22–37.
27. Géologue. 1964. *Géologie des argiles: altérations, sédimentologie, géochimie*.
28. GERGOVA, S.ESER, *Carbon* 34,879,1996.
29. Ghorbel-Abid, I., A. Jrad, K. Nahdi, et M. Trabelsi-Ayadi. 2009. « Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay ». *Desalination* 246 (13): 595–604.
30. Guenfoud, Nassima. 2009. « Qualité des eaux de consommation dans la région de Constantine Teneur en nitrates et nitrites ».
» <http://archives.umc.edu.dz/bitstream/123456789/12393/1/GUE5405.pdf>.
31. Gupta, Susmita Sen, et Krishna G. Bhattacharyya. 2008. « Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium ».
» <http://bibliotheque.univ-skikda.dz/d/chimie/BOUGDAH%20Nabil.pdf>.
32. H.ASFOUR, O, FADALI, M. NASSAR, El Feundi, *J.Chem.Technol.Biotechnol.* 35A,21,1985.
33. Jesus Sánchez, Pio Calejas, Juan Rubio, et Ma Jiang, Ming-qin, Xiao-ying Jin, Xiao-Qiao Lu, et Zu-liang Chen. 2010. « Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay ». *Desalination* 252 (1):–*Journal of environmental management* 87 (1): 46–58.
34. Kim, Dae Jung, Namgoo Kang, Wang Geun Shim, et Seoung Hyun Kim. 2008. « Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths ». *Chemical Engineering Journal* 137 (2): 244–250.
35. Konan, Koffi Léon. 2006. « Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium ». Limoges. <http://www.theses.fr/2006LIMO0010>.
36. Koumanova, B., et P. Peeva-Antova. 2002. « Adsorption of p-chlorophenol from aqueous solutions on bentonite and perlite ». *Journal of hazardous materials* 90 (3): 229–234.
37. L.Y.HSU, T.TENG, *Fuel, Proc.Technol.*64,155,2000.
38. Leila, Melle Amirouche Melle. 2011. « Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II) de Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. » Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou. <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=34868>.

Références

39. Lippold, Holger, et Johanna Lippmann-Pipke., 2009. « Effect of humic matter on metal adsorption onto clay materials: Testing the linear additive model ». *Journal of contaminant hydrology* 109 (1): 40–48.
40. Liu, Zhi-rong, et Shao-qi Zhou. 2010. « Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite ». *Process safety and environmental protection* 88 (1): 62–66.
41. MOLINA-SABIO, F.RODRIGUEZ-REINOSO, F.CARTULA, M.J.Selles,
42. Carbon33,1105,1995.
43. Madejová, Jana, et Peter Komadel. 2001. « Baseline studies of the clay minerals society
44. Majzik, Andrea, et Etelka Tombácz., 2007. « Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions I. Interfacial and aqueous phase equilibria: Adsorption and complexation ». *Organic Geochemistry* 38 (8): 1319–1329.
- Mokhtar de Annaba. <https://www.pnst.cerist.dz/detail.php?id=77682>.
45. MOUAZIZ, Soumia. 2012. « Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium–Application à l’adsorption du bleu Telon ». <http://dspace.univ-tlemcen.dz/handle/112/1224>.
46. Oubagha, N. 2011. « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique ». mémoire de magister, département de chimie, université Mouloud Hammeri Tizi Ouzou, Algérie.
47. Ramade, François. 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l’eau. Editions economica. <http://afrilib.odinafrica.org/handle/0/10423>.
48. Sancey, Bertrand. 2011. « Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels: abattement chimique et gain environnemental ».
49. Santos, Allan C. Vieira dos, et Jorge C. Masini. 2007. « Evaluating the removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite ». *Applied Clay Science* 37 (1): 167–174.
50. Saravanane, R., T. Sundararajan, et S. S. Reddy. 2002. « Efficiency of chemically modified low cost adsorbents for the removal of heavy metals from waste water: a comparative study. » *Indian journal of environmental health* 44 (2): 78–87.
51. Sennour, R., G. Mimane, A. Benghalem, et S. Taleb. 2009. « Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite ». *Applied Clay Science* 43 (3): 503–506.
52. Smail, Terchi. 2016. « Adsorption du bore en solution aqueuse ». <http://archives.umc.edu.dz/handle/123456789/10305>.
53. Souheila, Bouachrine. 2012. « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée ». <http://www.univsoukahras.dz/eprints/2013-966-d2b29.pdf>.
- source clays: infrared methods ». *Clays and clay minerals* 49 (5): 410–432
54. Strawn, Daniel G., Noel E. Palmer, Luca J. Furnare, Carmen Goodell, James E. Amonette, et Ravi K. Kukkadapu. 2004. « Copper sorption mechanisms on smectites ». *Clays and Clay Minerals* 52 (3): 321–333.
55. Tamayo, Aitana, Joanna Kyziol-Komosinska, MaTuran, N. Gamze, et Osman Nuri Ergun. 2009. « Removal of Cu (II) from leachate using natural zeolite as a landfill liner material ». *Journal of hazardous materials* 167 (1): 696–700. Université de Franche-Comté. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062560/>.
56. Vimonses, Vipasiri, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris WK Chow, et Chris Saint. 2009. « Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials ». *Chemical Engineering Journal* 148 (2): 354–364.

Références

57. Wasse Bekele, Gezahegn Faye, et Nestor Fernandez. 2014. « Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay ». *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry* 4 (1): 192–201.
58. Xu, Di, Xiang Zhou, et Xiangke Wang. 2008. « Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences ». *Applied Clay Science* 39 (3): 133–141.
59. Yousef, Rushdi I., et Bassam El-Eswed. 2007. « Adsorption behavior of chlorophenols on natural zeolite ». *Separation Science and Technology* 42 (14): 3187–3197.
60. Yu, Jae-Young, Mi-Young Shin, Jin-Hwan Noh, et Jung-Ju Seo. 2004. « Adsorption of phenol and chlorophenols on Ca-montmorillonite in aqueous solutions ». *Geosciences Journal* 8 (2): 185–188.

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 (60 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), l'argile d'adras acidifiée (Aa).

Après avoir connu les propriétés de l'argile 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, Argile, Charbon Actif, Adsorption.

ملخص

المياه ذات أهمية كبيرة في الحياة واستخدامها يتطلب الامتثال لمعايير الجودة. في السنوات الأخيرة ، زادت المياه من نسبة النترات ، وفي بعض المناطق تجاوزت المعيار المعتمد (60 ملغ / لتر) ، وهو نتيجة للنفايات الصناعية وتكثيف الزراعة أو النشاط البشري بشكل عام. الزراعة هي المصدر الرئيسي لتلوث المياه بواسطة النترات بسبب استخدام الأسمدة لتحسين الإنتاج ، من الضروري إيجاد وسيلة لعلاج تلوث المياه بواسطة النترات .

هذه الدراسة للتخلص من النترات الموجودة في المحاليل المائية عن طريق عملية الامتزاز مع المساحات النشطة المساعدات (الطين النشط ومسحوق الفحم النشط) .

بعد أن عرفت خصائص الطين والفحم النشط من خلال إخضاعها إلى حيود(الاشعة اكس) الأشعة تحت الحمراء والأشعة تحت الحمراء ؛ لقد درسنا تأثير عدة عوامل للتأثير على عملية الامتزاز من أجل أن نكون قادرين على معرفة العوامل المثالية ؛ مثل الرقم الهيدروجيني ، والمحتوى الأولي للنترات ، والاختلاف الكتلي للامتصاصات المستخدمة. لجميعها أظهرت تأثيراً ملحوظاً على قدرة الامتزاز لكل مامح. لقد درسنا أيضاً حركيات الامتزاز للوصول إلى وقت التوازن ، وقمنا بتعيينه لاستخدام ترتيب pseudo-prime ونموذج الطلب الثاني. بالإضافة إلى ذلك ، تبين أن معادلة Freundlich و Langmuir تصف البيانات بشكل أفضل من متساوي الحرارة التجريبي. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضاً أن مسحوق الفحم النشط هو الأكثر فعالية في القضاء على النترات.

الكلمات المفتاحية: الماء ، النترات ، الطين ، الفحم النشط ، 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 (60 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 Activated Clay Activated Charcoal Powder

After knowing the properties of Clay Activated and Charcoal Activated Powder 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, Clay Activated , Charcoal Activated Powder, Adsorption