

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie civil et d'Hydraulique
Référence :/2022



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري
المرجع...../2022

Mémoire de Master

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique Urbaine

Thème

Possibilité de rétention des nitrates par adsorption sur charbon préparé à partir des noyaux de dattes sur solutions synthétiques

Nom et Prénom de l'étudiant :
Boukhalfi Asma

Encadreur :Seghairi Nora

Promotion: Juin 2022

Dédicaces

Au nom du dieu le clément et le miséricordieux louange à ALLAH le tout puissant

Je dédie ce modeste travail en signe de respect, reconnaissance et de remerciement :

A LA MEMOIRE DE MON PERE LAKHDER

Domage que tu ne sois plus là. J'aurais aimé partager avec toi les fruits de tes sacrifices que tu as consenti pour mon éducation et mon bien être, ce que tu as apporté dans ma vie ne peut être compté ou mesuré. Je te dis merci, tu me manqueras toujours.

Que ton âme repose en paix PAPI.

A MA TRES CHERE MERE TORKIA

Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta Bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A mes frères YACINE, FATEH, HAMADA

Mes anges gradients et mes fidèles compagnons dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.

Et mes sœurs NADJET, SAMIHA, ANISSA, NADA

Pour leur amour, leur soutien leur encouragement, Je dois tous l'amour Merci beaucoup. Je t'aime

*A mes nièces et mes neveux MOUATEZ, DJOURI, RATIL, ISMAIL, MOUHAMED,
DONIA*

Vous êtes apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime

Ma grande famille BOUKHALFI et BOUKHALFA petits et grands.

A mon beau-frère **SALEM HAMZA**

Qui était mon frère avant le mari de ma sœur Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération, Je vous dédie ce travail en reconnaissance de votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

A mon beau-frère **Hamlawi Ibrahim**

Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

Et Je n'oublierai pas mes épouses de frères **Halima, Khadija**

Je te dis merci et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité.

A mon cher **KHOVALED ABDELMOUMEN**

Mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur je te remercie pour tous ce que tu a fait pour moi, je n'oublierai jamais le respect et l'amour que tu m'as offert et a quel point tu étais excité de me voir ce que je suis.

Mes sœurs que ma mère n'as pas les accouchée **HALIMA, AFAF, MERJEM, HADJER, OUMAIMA, YASSMINE ...**

En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Et toutes mes amies, je me rappellerai toujours de tous les bons moments que nous avons partagés ensembles et qui resteront gravés dans ma mémoire.

Toutes mes camarades de **la promotion d'Hydraulique 2021/2022.**

A tous ceux qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce travail.

Remerciements

En tout premier lieu, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance au **Pr. SEGHAIRI NORA** pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. Je la remercie infiniment pour son implication, son soutien et ses encouragements tout au long de ce travail*

Je remercie vivement le président de jury et l'examineur qui ont accepté de juger ce travail.

*Mes profonds remerciements vont aussi au personnel de **laboratoire d'hydraulique et surtout Khelifa Med Amine et Barket Khadidja** pour leur accueil et leur aide à mener à bien ce travail.*

*Je voudrais également remercier la doctorante : **Djezzar Rima** pour son aide et pour ses efforts.*

*Je souhaite également remercier les enseignants du département **Génie civil et hydraulique** pour les efforts qu'ils ont fournis durant mon parcours de formation.*

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.

Merci à tous.

Résumé :

La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle. Les nitrates contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique. La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. L'objectif de cette étude consiste à la valorisation des noyaux de dattes en les utilisant comme adsorbant et d'étudier son efficacité dans les traitements des eaux et notamment pour l'élimination des nitrates en solutions synthétiques. L'équilibre de la cinétique d'adsorption de nitrate sur le charbon actif a été atteint après 1 heure 30 minutes de temps de contact. Le charbon actif donne de meilleurs rendements et atteint 76.25%. Ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention des nitrates. L'étude de l'effet de la teneur initiale en nitrates sur l'efficacité du procédé a montré que parmi les modèles des isothermes d'adsorption, le modèle de Langmuir est plus applicable que celui de Freundlich, avec une capacité maximale de 30.60(mg/g) 10.75 (mg/g) respectivement pour charbon actif et pour charbon brut .

Mots clés : Nitrates, adsorption, noyaux de dattes, charbon actif, cinétiques, isothermes.

ملخص:

وجود النترات في المياه هو مؤشر للتلوث الزراعي (السماد) أو الحضري (خلل في شبكات الصرف الصحي) أو المصدر الصناعي. وهي تساهم في إغناء البحيرات والجدول بالمغذيات. ظل استخدام الكربون المنشط لفترة طويلة وحتى الآن هو الامتزاز الأكثر كفاءة بفضل قدرته العالية على الامتصاص بسبب مساحة سطحه المحددة الكبيرة بشكل أساسي، لكن تكلفة المعالجة للحصول عليه مرتفعة، مما يجعل الأخير غير تنافسي اقتصاديًا. ويمثل تثمين المخلفات الزراعية بدون توليد الملوثات تحديًا رئيسيًا ويوصى به للتنمية الصناعية المستدامة من أجل الحفاظ على البيئة. يتمثل هدف هذه الدراسة في تثمين نوى التمر باستخدامها كمادة امتزازية ودراسة فعاليتها في معالجات المياه وخاصة للتخلص من النترات في المحاليل الاصطناعية. تم الوصول إلى توازن حركات امتزاز النترات على الكربون المنشط بعد ساعة و 30 دقيقة من وقت التلامس، يعطي الكربون المنشط مردود أفضل يصل إلى 76.25%. يمكن أن يُعزى ذلك مساحة سطحية محددة كبيرة، ووظائف كبرى وسطحية تسمح بالاحتفاظ بالنترات. أظهرت دراسة تأثير محتوى النترات الأولي على كفاءة العملية أنه من بين نماذج الحرارية للامتزاز، نموذج Langmuir أكثر قابلية لتطبيق من نموذج Freundlich ، بسعة قصوى تبلغ 30.60 (ملغ/غ) 10.75 (ملغ/غ) لكربون المنشط و الكربون الغير منشط، على التوالي.

الكلمات الرئيسية: النترات، الامتزاز، نوى التمر، الكربون المنشط، الحركية، متساوي الحرارة.

Abstract:

The presence of nitrates in water is an index of pollution of agricultural (fertilizer), urban (malfunction of sewerage networks) or industrial origin they contribute to the eutrophication of lakes and rivers. The use of activated carbon has remained for a long time and to this day the most efficient adsorbent due to its high adsorption capacity due mainly to its large specific surface area, but the cost of treatment to obtain it is high, which makes the latter uncompetitive from an economic point of view. The recovery of agricultural residues, without generating pollutants is a great challenge and is recommended for sustainable industrial development in order to preserve the environment. The objective of this study is to recover date kernels by using them as an adsorbent and to study its effectiveness in water treatment and in particular for the removal of nitrates in synthetic solutions. The equilibrium of nitrate adsorption kinetics on the Activated carbon was reached after 1 hour 30 minutes of contact time. Activated carbon gives better yields and reaches 76.25%. This can be attributed to a large specific surface area, macroporosity and surface functions allowing nitrate retention. The study of the effect of the initial nitrate content on the efficiency of the process showed that among the models of adsorption isotherms, the Langmuir model fits better applicable than the Freundlich model, with a maximum capacity of 30.60 (mg/g)10.75(mg/g) respectively for the activated carbon and non-activated carbon

Keywords: Nitrates, adsorption, date kernels, Activated carbon, kinetics, isotherms.

Sommaire

<i>Remerciements</i>		
<i>Dédicace</i>		
<i>Liste des Figures</i>		
<i>Liste des Tableaux</i>		
Introduction générale		01
Première partie : Etude bibliographique		
Chapitre I : Etats de connaissances sur les nitrates, propriétés et impacts		
I.1	Introduction	03
I.2	Généralités sur l'azote	03
I.3	Les Nitrates	05
I.3.1	Définition des nitrates	05
I.3.2	Source de contamination	05
I.3.3	Origine des nitrates dans les eaux	05
I.3.4	Propriétés physico-chimique de nitrates	06
I.3.5	Les domaines d'applications	07
I.4	Les effets des nitrates sur la santé et sur l'environnement	07
I.4.1	Impact du nitrates sur la sante	08
I.4.2	Impact sur l'environnement	09
I.5	Procédés d'éliminations des nitrates	10
I.5.1	Les procédés physico-chimiques	11
1	Echange d'ions	11
2	Procédés membranaires de dénitratisation	11
2.1	Osmose inverse	11
2.2	L'électrodialyse	12
3	Electrocoagulation	12
4	Électroréduction	13
I.5.6	Procédés biologiques	13
I.5.6.1	Classement des procédés biologiques de dépollution	13
I.5.6.2	La dénitrification biologique	14
I.5.6.3	Facteurs influençant la dénitrification	15
I.6	Adsorption des nitrates sur matériaux adsorbants	15
I.7	Conclusion	16
Chapitre II : Procédés d'éliminations des nitrates		
II. 1	Introduction	17

II.2	Les phénomènes d'absorption	17
II.2.1	Définition de l'adsorption	17
II.2.2	Les différents types d'adsorption	18
a)	L'adsorption physique (physisorption)	18
b)	L'adsorption chimique (chimisorption)	19
II.3	Description du mécanisme d'adsorption	20
II.4	Isothermes d'adsorption	21
II.4.1	Classification des isothermes	22
II.4.2	Modèles des isothermes d'adsorption	23
II.5	Cinétique d'adsorption	25
II. 6	Les facteurs influençant l'adsorption	27
II.7	Les domaines d'applications de l'adsorption	28
II.8	Les différents types d'adsorbants	29
II.8.1	Propriétés des adsorbants	30
II. 8.2	Généralités sur le charbon	32
II.8.2.1	Classification du charbon actif	33
a)	Le Charbon actif en grain (CAG)	33
b)	Le Charbon actif en poudre (CAP)	34
c)	Le Charbon actif Extrudé	35
II.8.3	Généralités sur les noyaux de dattes	35
II.8.3.1	Origine de noyaux de dattes	35
1	Composition chimique	36
2	Classification des dattes	36
II.8.3.2	Différentes utilisations du noyau de dattes	38
II.9	Conclusion	38
Deuxième partie : Etude expérimentale		
Chapitre I : Matériels et méthodes		
I.1	Introduction	39
I.2	Préparation de charbon actif à partir des noyaux de dattes	39
I. 2.1	La collecte des noyaux de dattes (variété Deglet-nour)	39
I.2.2	Les étapes de prétraitement des noyaux de dattes	39
I.2.3	L'activation chimique	41
I.2.3.1	La carbonisation	42

I.3	Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés	42
I.4	Préparation et dosage des Nitrates	44
I.4.1	Les réactifs utilisés pour le dosage des Nitrates	44
I.4.3	Dosage des nitrates	46
I.4.4	Etablissement de la courbe d'étalonnage des Nitrates	46
I.5	Description des essais d'adsorption	47
I.5.1	Essais d'adsorption	47
I.5.2	La cinétique d'adsorption	48
I.6	Le pouvoir adsorbant de nitrates sur les adsorbants testés	49
I.7	Conclusion	50
<i>Chapitre II : possibilités de rétention des nitrates sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes variété (Deglet nour)</i>		
II.1	Introduction	51
II.2	Cinétique d'adsorption	51
II.2.1	Evolution de l'efficacité d'élimination des nitrates en fonction du temps d'agitation	52
II.2.2	Influence de temps de contact sur la capacité d'adsorption des nitrates	52
II.2.3	Modélisation des cinétiques d'adsorption	53
II.2.4	Influence de la masse de l'adsorbant	55
II.2.5	Les isothermes d'adsorption	56
II.2.6	L'effet de la teneur initiale des nitrates	60
II.3	Conclusion	61
<i>Conclusion générale</i>		63
<i>Références bibliographiques</i>		64

LISTE DES FIGURES

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

N°	Figures	page
Figure I.1	Cycle de l'azote	03
Figure I.2	Vue planaire de la structure de l'ion nitrate	06
Figure I.3	Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac.	09
Figure I.4	Eutrophisation d'un lac.	10
Figure I.5	Procédés d'élimination de nitrates.	15
Figure II.1	Schéma de Phénomène d'adsorption.	18
Figure II.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.	21
Figure II.3	Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.	21
Figure II.4	Différentes formes des isothermes d'adsorption.	22
Figure II.5	Représentation schématique des différents types de pores.	31
Figure II.6	Représentations schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.	31
Figure II.7	Structure des pores du charbon actif.	33
Figure II.8	Charbon actif en grain (CAG).	34
Figure II.9	Charbon actif en poudre (CAP).	35
Figure II.10	Datte et noyau du palmier dattier.	36
Figure II.11	Classification des dattes.	38

PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE

N°	Figures	page
Figure I.1	La collecte des dattes et des noyaux de dattes variété (Deglet-Nour).	39
Figure I.2	Les étapes de traitement des noyaux de dattes (lavage, séchage, broyage et tamisage).	40
Figure I.3	L'activation du broyat des noyaux de dattes.	41

Figure I.4	Echantillon d'un charbon issu des noyaux de dattes carbonisé.	42
Figure I.5	Lavage et filtration du charbon actif.	42
Figure I.6	Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés.	43
Figure I.7	Préparation des solutions des réactifs utilisés pour le dosage des nitrates.	44
Figure I.8	Préparation des solutions mère et filles des nitrates.	45
Figure I.9	Le spectre des nitrates.	46
Figure I.10	Courbe t'étalonnage des nitrates.	47
Figure I.11	Spectrophotomètre UV- Visible.	47
Figure I.12	Le dispositif expérimental d'adsorption.	48
Figure II.1	Evolution de l'efficacité de l'élimination des nitrates par adsorption sur chaque charbon actif en fonction du temps d'agitation.	52
Figure II.2	Influence de temps de contact sur adsorption des nitrates.	53
Figure II.3	Linéarisation du modèle intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur les deux charbons (CNDNA et CNDA).	54
Figure II.4	Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur les deux charbons (CNDNA et CNDA).	55
Figure II.5	Le rendement d'adsorption des nitrates sur différents masses du charbon testé.	56
Figure II.6	Isothermes de Freundlich et de Langmuir des nitrates sur le charbon non actif (CNDNA).	57
Figure II.7	Isothermes de Freundlich et de Langmuir des nitrates sur le charbon non actif (CNDA).	58
Figure II.8	Effet de la teneur initiale en nitrates sur les rendements d'élimination de ce polluant.	60

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

N°	Tableaux	Page
Tableau II.1	Distinction entre l'adsorption physique et chimique.	19
Tableau II.2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	30
Tableau II.3	Caractéristiques des pores d'un charbon actif.	33
Tableau II.4	Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain	34
Tableau II.5	Composition chimique de noyaux de dattes.	36
Tableau II.6	Classification des dattes selon leur consistance.	37

PARTIE II: ETUDE EXPERIMENTALE

N°	Tableaux	Page
Tableau I.1	Etablissement de la courbe d'étalonnage	46
Tableau II.1	Paramètres du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur les charbons.	55
Tableau II.2	Les paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir.	59

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les nitrates NO_3^- sont des composés chimiques naturellement présents dans l'environnement, elles proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique. Ce sont des polluants inorganiques, dont la mobilité et la stabilité peuvent les rendre très dangereux dans les eaux naturelles. La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle (*Heathwaite, 1993*). Elles contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. Le processus d'eutrophisation, qui correspond à un enrichissement naturel des milieux aquatiques en éléments nutritifs et à une augmentation de la productivité végétale, est alors considérablement accéléré (*Rouse et al, 1999*).

De nombreuses techniques permettent d'abaisser le taux de nitrate. Le choix de celle à retenir doit intégrer la présence ou non d'un exutoire pour le rejet généré par le traitement (*De Larminat, 1987*). Actuellement, l'adsorption sur charbon actif est largement appliquée pour l'élimination de ces polluants dans les solutions aqueuses. Cette technique économique et facile à mettre en œuvre offre la possibilité de réutiliser les déchets agricoles et préserver par conséquent l'environnement.

L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique. La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour constituer un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse (noyaux des dattes, les noyaux d'olives, les noyaux de pêche...) (*laouamer, 2016 ; Espiard, 2002*).

L'objectif de cette étude consiste à la valorisation des noyaux de dattes en les utilisant comme adsorbant et d'étudier son efficacité dans les traitements des eaux et notamment pour l'élimination des nitrates en solutions synthétiques.

Ce travail se présente en deux parties :

La **première partie** relative à une synthèse bibliographique et comporte deux chapitres.

- ❖ Dans le **premier chapitre**, nous présentons l'état de connaissance sur les nitrates et nous détaillerons l'impact de ce polluant sur la santé et sur l'environnement.
- ❖ Le **deuxième chapitre** de cette thèse présente une étude bibliographique relative au phénomène d'adsorption, leurs types et différentes isothermes soit en phase liquide

gazeuse ou liquide solide, et aux charbons actifs par leur méthode et matières premières de préparations spécifiquement les noyaux des dattes ainsi que les applications de ce adsorbant dans le traitement des eaux urbain.

Une **seconde partie pratique** qui comporte deux chapitres :

- ❖ Le **premier chapitre**, décrit l'ensemble des méthodes expérimentales pour transformer les noyaux des dattes en charbon actif (méthode de préparation et d'activation) les essais d'adsorption des nitrates par les charbons actifs préparés.
- ❖ L'étude expérimentale de l'adsorption des nitrates sur les charbons actifs synthétisés fera l'objet du **deuxième chapitre**. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le temps de contact, la masse de l'adsorbant, et la concentration du milieu. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption.
- ❖ Enfin, nous terminons cette étude par une conclusion générale.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :
ETATS DE CONNAISSANCES
SUR LES NITRATES,
PROPRIÉTÉS ET IMPACTS

I.1. Introduction

Les nitrates constituent la forme la plus oxydée de l'azote que l'on retrouve dans l'eau. Une forte teneur en nitrates peut être d'origine naturelle, mais indique parfois la présence d'une contamination par des eaux résiduaires, de certaines industries ou de ruissellement riches en engrais (agriculture). L'augmentation du taux de nitrates dans l'eau représente aujourd'hui un sérieux problème pour un grand nombre de pays quel que soit leur niveau de développement. Ce chapitre a pour objectif d'étudier les caractéristiques physico- chimiques et l'origine des ions nitrate, ainsi que leurs effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement.

I.2. Généralités sur l'azote

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78 % de l'atmosphère. 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. Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification qui sont le fait d'organismes animaux et végétaux, ainsi que de microorganismes (Figure I.1)(*Heathwaite, 1993*).

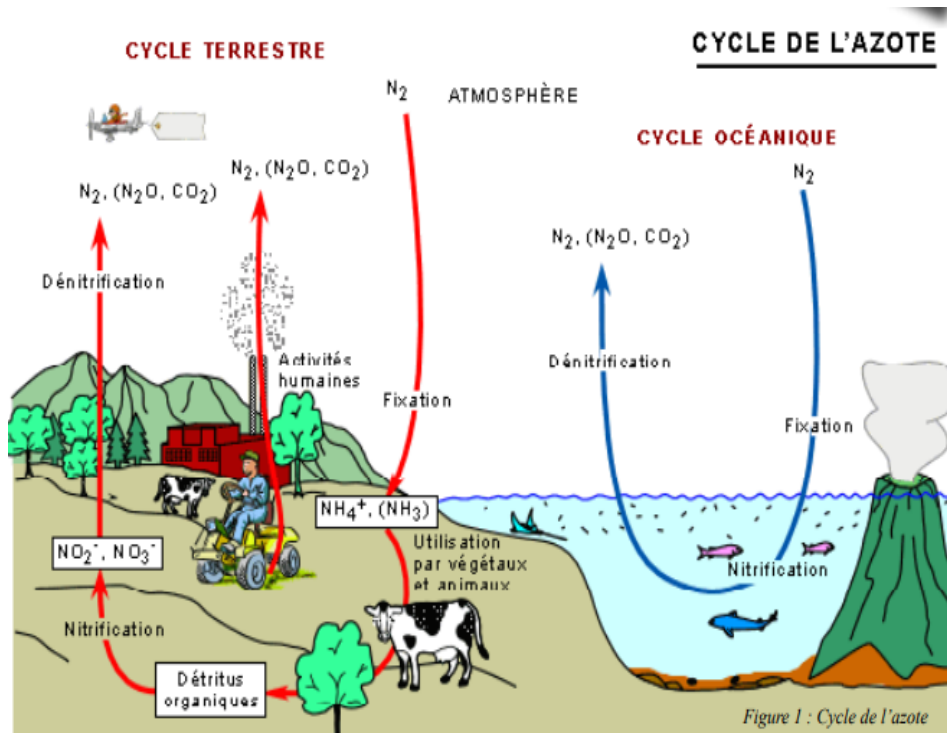


Figure I.1 : Cycle de l'azote

Chapitre I :Etats de connaissances sur les nitrates, propriétés et impacts

- **La fixation** correspond au passage de l'azote atmosphérique (N₂) en azote combiné sous l'action de certains organismes.
- **L'assimilation** est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- **L'ammonification** est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organiques.
- **La nitrification** est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes
- **La dénitrification** est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes.

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre l'évolution des teneurs dans les nappes qui sont observées ces dernières années :

- 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 1 m 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 (*Ratel, 2002*).

L'azote est présent à différents degrés d'oxydation dans la nature, et le va-et-vient entre les formes les plus oxydées et les plus réduites est appelé couramment le cycle de l'azote.

NO ₃ ⁻	+5	nitrate
NO ₂ ⁻	+3	nitrite
NO	+2	oxyde nitrique
N ₂ O	+1	oxyde nitreux
N ₂	0	diazote
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	-3	ammoniac/ammonium

Formes inorganiques du cycle de l'azote et leur degré d'oxydation.

I.3. Les Nitrates

I.3.1. Définition des nitrates :

Les nitrates (NO_3^-) sont des composés chimiques constitués d'azote et d'oxygène. Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable à la vie végétale. Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies. L'oxydation par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau rend l'azote assimilable par les plantes sous forme de nitrates. Ainsi toutes les sources d'azote sont potentiellement capables de se retrouver sous forme de nitrate. Dans d'autres conditions, notamment en milieu acides, des nitrites (NO_2^-) sont naturellement formés à partir des nitrates. A leur tour les nitrites, peuvent se combiner aux amines et aux amides pour former ce que l'on appelle des nitrosamines (*Santé Canada,1995*).

I.3.2.Source de contamination :

En raison de la stabilité de l'ion nitrate, la plupart des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en nitrates, donc elles sont des sources potentielles de ce dernier. 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 et des précipitations ou de formations géologiques renfermant des composés azotés solubles (*Adam, 1980 ; Egboka, 1984*).

I.3.3. Origine des nitrates dans les eaux

Les nitrates existent dans les eaux à l'état naturel en absence de pollution. Leur concentration, alors, n'excède pas en général 3 mg/l à 5 mg/l dans les eaux superficielles et quelques mg/l dans les eaux souterraines. (*Ould, 2004*). La majorité de la pollution azotée de l'eau provient de l'agriculture. En agriculture, l'azote a un rôle bénéfique et il est utilisé volontairement. Mais dans le milieu aquatique c'est un résidu ou un excédent. L'agriculture serait donc responsable de 2/3 de la pollution azotée de l'eau, les usages domestiques 2/9 et l'industrie 1/9. Les apports d'azote dus à l'eau des rejets domestiques et industriels sont estimés à 340 000 t/an à 10 % près, tandis que les diverses activités agricoles en apportent 720 000 t/an, à 15% près.

I.3.4. Propriétés physico-chimique de nitrates

Le nitrate (NO_3^-) est un ion naturel présent de façon naturelle dans l'environnement. Il se forme naturellement au cours du cycle de l'azote, notamment lorsque des matières organiques se décomposent, par l'action des bactéries du sol. L'azote organique se transforme par oxydation en composés ammoniacaux puis en nitrates (*Santé Canada, 1992*). Les nitrates étant des sels très solubles dans l'eau, ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent ce que les plantes peuvent utiliser. Les 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 0,226 mg de nitrates, sous forme d'azote, par litre (mg-N/l). Dans le cas des nitrites, un mg/l équivaut à 0,304 mg-N/l. (*Hammou et al, 2014*).

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- , sa masse moléculaire est de 62 g/mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique(Figure I.2).(*Alouane,2012*).

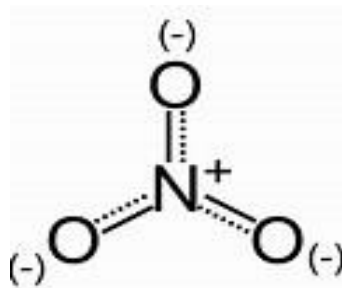


Figure I.2:Vue planaire de la structure de l'ion nitrate.
(<https://fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate>)

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques (*Banas et lata,2006*).

I.3.5. Les domaines d'applications

Les nitrates sont très utilisés comme engrais minéraux. Ils sont également utilisés dans les explosifs, comme agents oxydants dans l'industrie chimique et comme agents de conservation. Dans des conditions anaérobies, le nitrate peut se dénitrifier (*Adam, 1980*). Les engrais azotés épandus sur les sols contiennent des nitrates ou des composés qui seront transformés en nitrates par la faune microbienne du sol. Même s'ils sont indispensables aux productions végétales, leur excès est néfaste car, très solubles dans l'eau, ils sont facilement entraînés (*Mammeri, 2007*).

Il est principalement utilisé sous trois formes :

- ✓ **Le nitrate de potassium** (autrefois appelé salpêtre). Il est principalement utilisé pour les engrais (apport des éléments potassium et azote), les moteurs de fusées et les feux d'artifice. Il était utilisé dans la fabrication de poudre noire .
- ✓ **Le nitrate de sodium** autre fois appelé salpêtre du Chili pour le distinguer du nitrate de potassium. Il est utilisé dans la production d'engrais, pour la pyrotechnie, les bombes à fumée, le verre et les émaux, etc.
- ✓ **Le nitrate d'ammonium** Il entre dans la composition d'engrais simples (principalement les ammonitrates) ou composés (connus sous la dénomination d'engrais NP, NK ou NPK). Mélangé à un réducteur comme le fioul, il constitue l'explosif ANFO. Ce composé est stable ; il doit par exemple être amorcé ou être mélangé à un autre corps pour exploser. (<https://fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate>).

Les nitrates sont beaucoup utilisés dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agents de conservation des aliments et comme substances chimiques brutes dans divers procédés industriels. (<https://www.researchgate.net/profile/LailaIdrissi>).

I.4. Les effets des nitrates sur la santé et sur l'environnement

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

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

I.4.1.Impact du nitrates sur la sante

Le principal risque pour la santé humaine associé à l'ingestion de nitrates est lié à la difficulté de l'organisme humain de transformer les nitrates en nitrites. Cette réduction de NO_3^- en NO_2^- est le fait de bactéries ayant une activité nitrate réductase. Il ne semble pas exister d'études relatant un effet toxique chronique des nitrates qui ne soient pas lié aux effets des nitrites (*Casellas, 2002 ; Alouane , 2012*).

a) La méthémoglobinémie

L'impact le mieux documenté des nitrates sur la santé humaine est le risque de formation de méthémoglobine (forme sous laquelle l'hémoglobine ne peut capter l'oxygène du sang), ce qui diminue l'oxygène disponible pour les cellules. Les nourrissons de moins de trois mois et les femmes enceintes sont plus vulnérables à la méthémoglobinémie (*Gaudreau et Mercier,1998*). La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites. Les nitrites transforment le fer ferreux (Fe^{2+}) du sang en fer ferrique (Fe^{3+}) et l'hémoglobine devient incapable de transporter l'oxygène. Il s'agit d'une oxydation de l'hémoglobine en méthémoglobine. La stœchiométrie de la réaction entre l'ion nitrite et l'oxyhémoglobine est comme suit (*L'hirondel, 1996*) :



Plusieurs composés azotés comme l'ammoniac, les nitrites et les nitrates ont été souvent présents dans l'eau potable et divers types d'eaux usées. Surtout les nitrates qui peuvent causer de graves problèmes, y compris les maladies eutrophisation et de l'infection, telles que la cyanose et le cancer du tube digestif (*Wang et al, 2007*).

b) Les nitrosamines

Dans l'estomac, les nitrites s'associent aux amines présentes dans la viande et le poisson pour donner des nitrosamines .Ces substances peuvent, à long terme, provoquer le cancer de l'estomac ou des intestins (*Wehbe ,2008*).

Les nitrosamines : Ce sont le produit de réaction entre des dérivés des nitrates et certains acides aminés (Figure I.3). Le caractère cancérigène de ces nitrosamines a été établi chez l'animal et est suspecté chez l'homme par extrapolation.

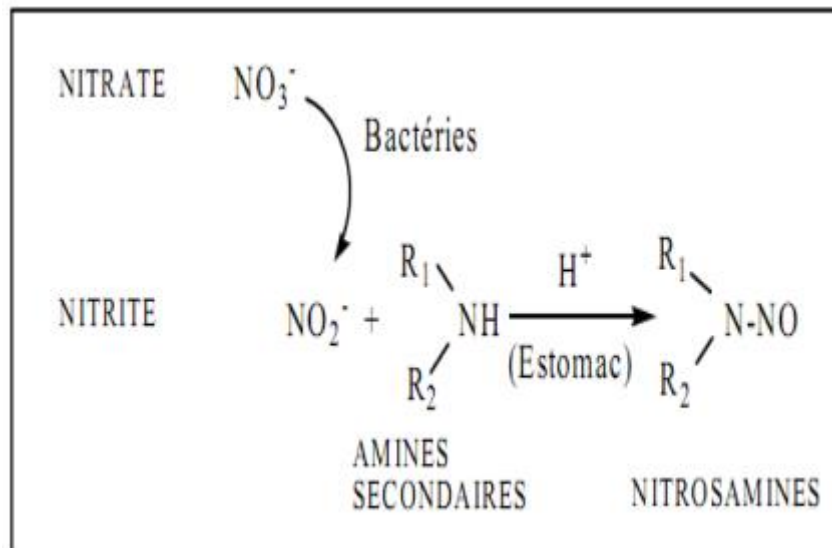


Figure I.3 : Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac (*L'hirondel, 1996*).

I.4.2. Impact sur l'environnement

L'effet principal des nitrates sur l'environnement consiste à favoriser la croissance végétale. Cet impact, qui peut apparaître bénéfique dans un premier temps, s'avère désastreux pour les écosystèmes aquatiques lorsque la prolifération végétale est poussée à l'excès. Le processus d'eutrophisation, qui correspond à un enrichissement naturel des milieux aquatiques en éléments nutritifs et à une augmentation de la productivité végétale, est alors considérablement accéléré.

- a) **L'eutrophisation** du milieu nécessite la présence d'éléments nutritifs (carbone, azote, phosphore) indispensables à la croissance des végétaux aquatiques (figure I.4). Ainsi, diverses études ont mis en évidence des corrélations entre les teneurs en nitrates dans l'eau ou les quantités d'engrais azotés épandus et le déclin des populations d'amphibiens (*Rouse et al,1999*). Cette modification des populations peut également conduire au développement de microorganismes pathogènes ou sécrétant des toxines qui rendent impropre l'eau à divers usages (récréatifs, production d'eau potable) ou peuvent considérablement accroître les coûts des traitements des eaux.
- b) Un deuxième effet, moins aisément quantifiable pour l'instant, est la participation des nitrates, via leur dénitrification, à la formation de gaz à effet de serre. Son évaluation est en cours d'étude actuellement à travers différents programmes de recherches sur les changements globaux (*Alouane, 2012*).



Figure I.4 : Eutrophisation d'un lac (*Bachagha-Talhi, 2010*).

I.5. Procédés d'éliminations des nitrates

Ces dernières années les rejets des eaux usées d'origine urbaine et industrielle ont augmenté dans les oueds. Ceci constitue une menace pour la qualité des ressources en eau dans les barrages. Le processus de vieillissement passera une retenue d'un état de faible niveau nutritif (oligotrophique) à un état intermédiaire (mésotrophique), puis à un état de haut niveau nutritif (eutrophique). Le phosphore et l'azote sont des substances nutritives limitant le cycle de croissance de la végétation dans la retenue. La dégradation de la qualité physico-chimique des eaux du barrage au cours du temps par un apport des eaux minéralisées est due aux apports des polluants provenant des rejets d'eaux usées et au processus biologique (eutrophisation) (*Harkat, 2010*). Les méthodes de traitement des eaux polluées industrielles ou domestiques sont nombreuses et varient selon la nature, la quantité des polluants et les disponibilités économiques et géographiques pour une mise en place du procédé de traitement (*Cheremisinoff, 1996*). De nombreuses techniques permettent d'abaisser le taux de nitrate. Le choix de celle à retenir doit intégrer la présence ou non d'un exutoire pour le rejet généré par le traitement (*De Larminat, 1987*).

I.5.1. Les procédés physico-chimiques :

1) Echanges d'ions (dénitratation)

Il s'agit d'un procédé physico-chimique où l'on utilise des résines échangeuses d'ions. Les résines échangeuses d'ions sont des produits synthétiques possédant des fonctions chimiques actives capables, sous certaines conditions, d'échanger certains ions contre d'autres. On distingue les résines cationiques, échangeurs d'ions électropositifs (cations), les résines anioniques, échangeurs d'ions électronégatifs (anions). Dans le cas de l'élimination des nitrates, on utilise des résines de type anioniques (échangeuse d'anions). Comme la plupart des échangeurs, ces résines se présentent sous forme de billes de diamètre compris entre 0.4 et 0.8 mm, ce sont des polymères de composés aromatiques comprenant des groupes ionisés de type basiques. (*Larpet et Chapiat, 1988*) Les nitrates sont donc déplacés, mais non éliminés, et se retrouvent dans les éluâtes, non biodégradables facilement, dont l'évacuation pose problème. En fait ceux-ci peuvent être :

- Rejetés dans une station d'épuration des eaux usées.
- Délivré à une industrie de fabrication d'engrais azotés. De plus ce procédé est très coûteux. (*Mammeri, 2007*).

2) Procédés membranaires de dénitratisation :

2.1.Osmose inverse :

Les procédés membranaires sont des procédés physiques de traitement par le fait que l'on fait passer l'eau à traiter au travers d'une membrane poreuse qui arrête le passage de toute molécule dont la taille est supérieure à la taille de ces pores. Lorsque l'on souhaite éliminer (donc arrêter) les nitrates, la membrane utilisée doit avoir des pores suffisamment petits, ce qu'on appelle nanofiltration. L'osmose inverse est une des nombreuses techniques dites membranaires, c'est-à-dire utilisant un film semi-perméable de faible épaisseur. Le principe de cette technique consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique de l'eau à traiter riche en nitrates qui permet d'obtenir une eau déminéralisée après avoir traversée cette membrane(*Maurel, 2009*). Les limites d'utilisation de ce procédé sont les suivantes :

- Le traitement n'est pas spécifique, il modifie la qualité initiale de l'eau

- Un prétraitement est nécessaire, afin d'éviter le colmatage des modules et la précipitation des espèces dissoutes sur les membranes.
- Il y a présence de rejets concentrés.

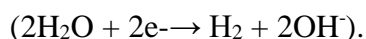
Les avantages du procédé sont liés à l'absence de régénération. Par ailleurs, ce procédé pourra peut être se développer avec l'introduction de nouvelles membranes plus spécifiques. Cette technique, bien développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtre, reste limitée pour la dénitratisation (*Bougherara, 2006*).

2.2. L'électrodialyse

L'électrodialyse est une technique électro-membranaire qui désigne le transfert d'ions à travers une membrane qui leur est perméable, sous l'effet d'un champ électrique. La mise en œuvre nécessite l'utilisation de membranes sélectives (à base de benzyl-4-pyridinium) qui permettent de retenir les nitrates. Les rendements obtenus pour l'élimination des nitrates peuvent atteindre 40 à 60 % (*Ratel, 2002*). La principale application de l'électrodialyse est le dessalement des eaux saumâtres (taux de salinité aux environs de 5000 ppm). Au-dessus ce taux, on utilise plutôt l'osmose inverse. Elle est également utilisée pour la production de saumure à partir d'eau de mer. Une autre application importante est la déminéralisation du lactosérum (*Wehbe,2009*) Les limites d'utilisation et avantages sont les mêmes que pour l'osmose inverse.

3) Electrocoagulation

L'électrocoagulation est l'application du champ électrique au procédé de coagulation floculation. Cependant le coagulant est le produit de la réaction de l'oxydation du métal (aluminium ou fer) à l'anode d'une cellule électrochimique. Des potentiels de (20 à 80 volts) permettent de réduire la teneur en nitrates de 100-300 mg-N/L à 30 mg-N/L après 100 minutes (*Koparal et Ögütveren, 2002*). L'anode, en métal de fer, s'oxyde selon la demi-réaction d'oxydation ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$), et à la cathode a lieu la réduction de l'eau



Dans la solution, les Fe^{2+} réagissent avec OH^- pour donner les hydroxydes ferreux $\text{Fe}(\text{OH})_2$ selon la réaction : $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$. Avec l'oxygène dissous dans la solution, l'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) devient un hydroxyde ferrique ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) insoluble, qui va coaguler les particules de nitrates.

4) Électroréduction

Parmi les méthodes de traitement des nitrates, la voie électrochimique semble l'une des plus prometteuse, car elle produit deux gaz atmosphérique totalement inoffensifs, soit l'azote, N₂, et l'oxygène, O₂. Cette technique fait l'objet d'un intérêt croissant de la part de nombreux Chercheurs, et s'avère être un procédé simple, efficace et intéressant sur le plan économique et écologique pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux usées agricoles (*Burton, Jaouen et Martinez, 2006*). Le principe de la technique se base sur la réduction des nitrates en azote gazeux à la cathode et l'oxydation de l'eau en oxygène gazeux à l'anode. Selon les conditions opératoires, la réduction électrochimique peut être plus ou moins complète et peut donner naissance à divers produits tels les nitrites, l'ammoniac ou l'azote gazeux.

En plus des deux gaz principaux formés, le processus d'électroréduction des nitrates génère des groupements hydroxyles, ce qui devrait faire accroître l'alcalinité du milieu réactionnel (*Bachagha-Talhi, 2010*). Un inconvénient des traitements physico-chimiques réside dans le fait que les nitrates sont extraits de l'eau, mais non éliminés. Ils se retrouveront donc d'une manière ou d'une autre sous forme de déchets.

I.5.6. Procédés biologiques :

Les traitements biologiques occupent une place prépondérante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates (*Ratel, 2002*). Le principe de traitement biologique est le même que celui des milieux épurateurs naturels, où les polluants biodégradables sont employés comme éléments nutritifs et ou source énergétique pour les organismes vivants tels que les bactéries et les plantes. (*Burton, Jaouen et Martinez, 2006*).

I.5.6.1. Classement des procédés biologiques de dépollution :

Les procédés biologiques de dépollution peuvent être classés selon :

- a) **La réaction biologique** : Par rapport à la présence ou l'absence d'oxygène, ils peuvent être aérobies, emphanoxiques en présence d'un oxydant qui remplace l'oxygène ou anaérobies en l'absence total d'oxygène.
- b) **La culture microbienne** : On distingue les procédés à biomasse libre où les cellules sont mobiles maintenues en suspension par agitation et les procédés à biomasse fixée où la biomasse est fixée sur des supports, eux-mêmes fixes ou mobiles

Chapitre I :Etats de connaissances sur les nitrates, propriétés et impacts

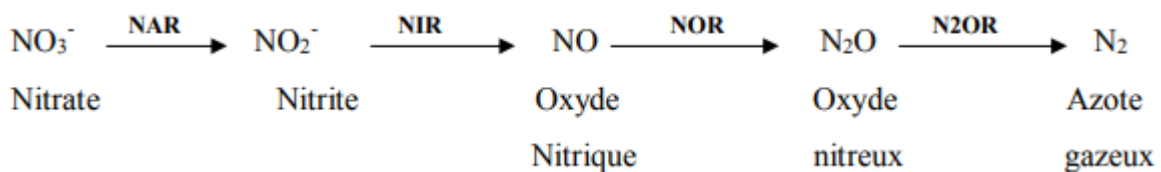
c) **L'homogénéité du milieu** : Le procédé peut être parfaitement homogène où les concentrations de biomasse et de substrats sont les mêmes en tout point du réacteur ou non homogène dans le cas où un gradient de concentration existe par exemple le long d'un réacteur.

Par combinaison de toutes ces caractéristiques, plusieurs types de réacteurs peuvent être conçus. On distingue ainsi par exemple :

1. **Les réacteurs à boues activées** : cellules libres, milieu homogène et souvent aérobie ou anoxie. Ce type d'installation très répandu représente la majorité des installations de traitement des nitrates.
2. **Les réacteurs à lit fixe** : cellules fixées constituant un biofilm sur les parois du réacteur ou sur un support immobile, milieu hétérogène et souvent anaérobie.
3. **Les réacteurs à lit mobile** : cellules fixées sur des supports mobiles, milieux homogènes maintenus par agitation soit par un gaz (lit turbulé) soit par la recirculation du liquide (lit fluidisé).

I.5.6.2. La dénitrification biologique

La dénitrification biologique est un processus respiratoire microbien qui fournit aux microorganismes de l'énergie nécessaire à leur croissance. Pour cela certains microorganismes convertissent le nitrate (NO_3^-) en azote gazeux (N_2) pour produire de l'énergie nécessaire à la croissance cellulaire. La plupart des microorganismes dénitrifiants sont facultatifs et utilisent donc préférentiellement l'oxygène comme accepteur final d'électrons dans la chaîne respiratoire. C'est pourquoi la dénitrification requiert des conditions anaérobies, ou plus exactement anoxie (*Kargi, 2000*). Une concentration de 0,2 mg O_2 L⁻¹ serait suffisante pour inhiber la dénitrification dans un procédé par boues activées traitant des eaux usées domestiques (*MetcalfEddy, 2003*). La réduction des nitrates se fait en deux étapes. La première étape est la conversion des nitrates en nitrites. Les nitrites sont ensuite réduits en azote gazeux avec pour intermédiaire le monoxyde d'azote et l'oxyde nitreux (*Firestone et al, 1979 ; Ye et al, 1994 ; Yoshimatsu, 2000*).



Chapitre I :Etats de connaissances sur les nitrates, propriétés et impacts

Chaque étape étant catalysée par une enzyme particulière : nitrate réductase (NAR), nitrite réductase (NIR), oxyde nitrique réductase (NOR) et enfin oxyde nitreux réductase (N2OR). (*Schwartzbrod et Martin, 1985*).

I. 5. 6. 3. Facteurs influençant la dénitrification

La dénitrification peut avoir lieu à partir du moment où 3 facteurs sont réunis :

- une source de nitrates sans laquelle la dénitrification n'a pas lieu de se produire.
- une absence d'oxygène sans quoi les bactéries utilisent l'oxygène libre plutôt que l'oxygène des nitrates.
- un substrat carboné facilement utilisable comme source d'énergie pour les bactéries hétérotrophes.

D'autres facteurs physico-chimiques tels que la température et le pH peuvent influencer la dénitrification (Figure I.5).

La dénitrification étant réalisée par de nombreuses espèces de bactéries ayant des exigences physico-chimiques différentes, les valeurs optimales pour les paramètres influençant la dénitrification peuvent varier en fonction de l'espèce bactérienne concernée (*Curie, 2006*).

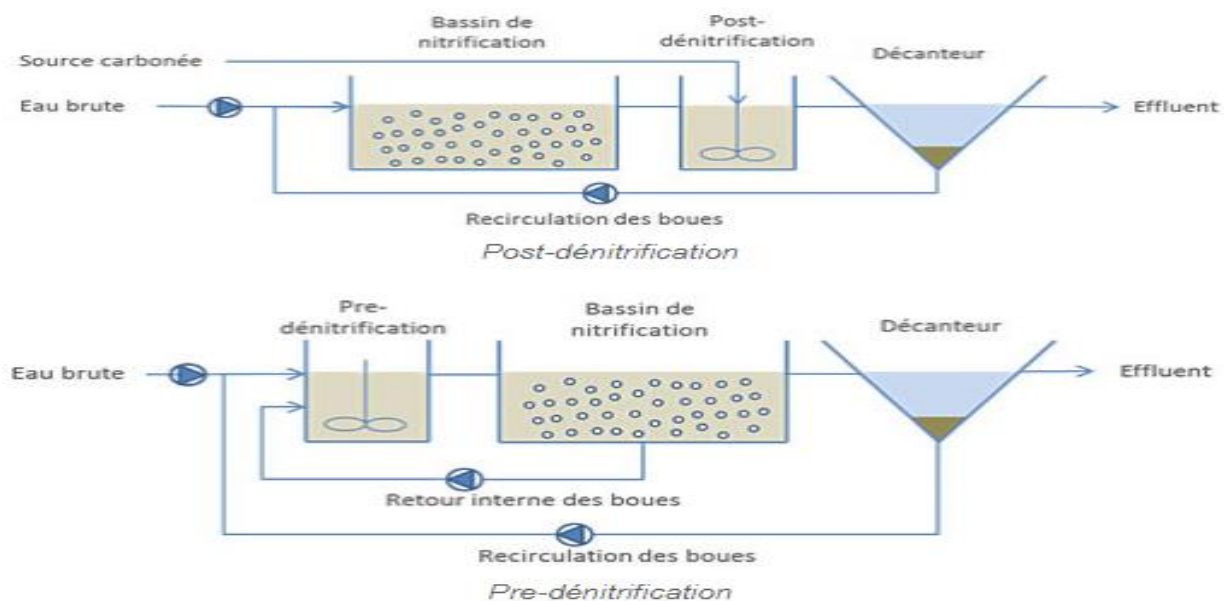


Figure I.5 : Procédés d'élimination de nitrates

I.6. Adsorption des nitrates sur matériaux adsorbants

L'élimination des nitrates dans les milieux aqueux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Dans la dernière décennie, les recherches se sont orientées vers les méthodes physico-

Chapitre I :Etats de connaissances sur les nitrates, propriétés et impacts

chimiques et spécifiquement le procédé d'adsorption (*Mishra et Patel, 2009 ; Sahli et al, 2008*).

I.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des nitrates, leur présence dans l'environnement ainsi que leurs effets sur la santé de l'être humaine. À l'heure actuelle différents procédés sont reconnus et utilisés pour la dénitrification des eaux, il est évident que certaines techniques ont permis d'aboutir à un bon rendement de dénitrification, mais il faut souligner qu'elles présentent certaines inconvénients. Afin de mettre en évidence l'importance du procédé d'adsorption, nous présentons dans le prochain chapitre des généralités sur ce phénomène de traitement ainsi que sur les différents adsorbants les plus utilisés.

CHAPITRE II :
GÉNÉRALITÉS SUR
L'ADSORPTION ET LES
DIFFÉRENTS ADSORBANTS

II.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations.

L'objectif de ce chapitre est d'exposer quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption. D'autre part, les différents adsorbants les plus utilisés dans le domaine de traitement des eaux naturelles.

II.2. Le phénomène d'adsorption

II.2.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, 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. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide (Figure **II.1**). La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (*Rangabhashiyam et al, 2013; Kyzas et al, 2012*).

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

En général, l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités 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)(*Seghairi, 1998 ; Youcef,2020*).

La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si **S** correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et **A** les espèces adsorbants (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbants selon la réaction suivante (*Laouamer,2016*)

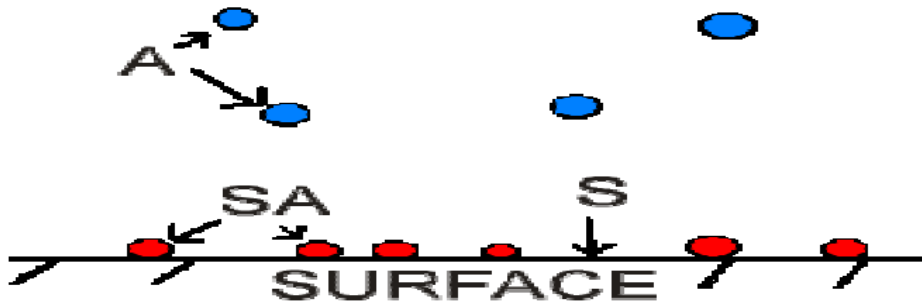


Figure II.1 : Schéma de Phénomène d'adsorption

II.2.2.Les différents types d'adsorption

IL existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu par leur nature l'adsorption physique ou adsorption de Vander waals et l'adsorption chimique ou encore adsorption activée (*Hemati,2009*).

a) L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption est un phénomène général qui se produit avec tout système gaz-solide ou gaz-liquide quand les conditions de température et pression sont convenables(ou l'effet de l'agitation thermique est atténué) ,Par contre ,la chimisorption ne produit que si les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons fortes , la physisorption est due à des forces de Vander waals , responsables des attraction moléculaires dans tous les gaz et leur condensation sous forme de liquide ou cristaux moléculaires .La formation d'un film

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide (*Moulay , 2004*).

b) L'adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation .Elle résulte une profonde modification de répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaisons sont du même type que celles qui sont impliquées lors de formation des liaisons chimique. L'énergie l'adsorption est supérieure à 80kJ. mol⁻¹. L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant exclut la possibilité de couche multimoléculaire (*Djebbar ,2014*).La différence est présentée dans (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Distinction entre l'adsorption physique et chimique (*Chelchoume,2012*)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	Environ 5kcal /mol	Environ 10Kcal /mol
Liaison	Physique : vanderwaals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement Monocouches

Les caractéristiques distinctives les plus importantes peuvent être résumées comme suit (*Rouquerol et al ,2013*) :

- ✓ La physisorption est un phénomène général avec un degré de spécificité relativement faible.
- ✓ Les molécules chimisorbées sont liées aux parties réactives de la surface et l'adsorption est nécessairement limitée à une monocouche.
- ✓ A des pressions relatives élevées la physisorption est généralement multicouche.
- ✓ Une molécule physisorbée conserve son identité et la désorption, elle revient à la phase fluide dans sa forme originale.

- ✓ Si une molécule chimisorbée subit une réaction ou une dissociation, elle perd son identité et ne peut être récupérée par désorption.
- ✓ L'énergie de chimisorption est du même ordre de grandeur que le changement d'énergie dans une réaction chimique comparable.
- ✓ La physisorption est toujours exothermique, mais l'énergie impliquée n'est généralement pas beaucoup plus grande que l'énergie de condensation de l'adsorption. Cependant, est sensiblement améliorée lorsque la physisorption a lieu dans des pores très étroits.
- ✓ Une énergie d'activation est souvent impliquée dans la chimisorption et à basse température, le système peut ne pas avoir suffisamment d'énergie thermique pour atteindre l'équilibre thermodynamique, les systèmes de physisorption atteignent généralement assez rapidement l'équilibre, mais l'équilibre peut être lent si le processus de transport détermine la vitesse.

II.3.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La (Figure II.2) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans les quels peut se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbât de la phase 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 intra granulaire 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.

Ce quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs Limitant le transfert de masse de l'adsorbat milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant(Djebbar ,2014)Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la (Figure II .3).

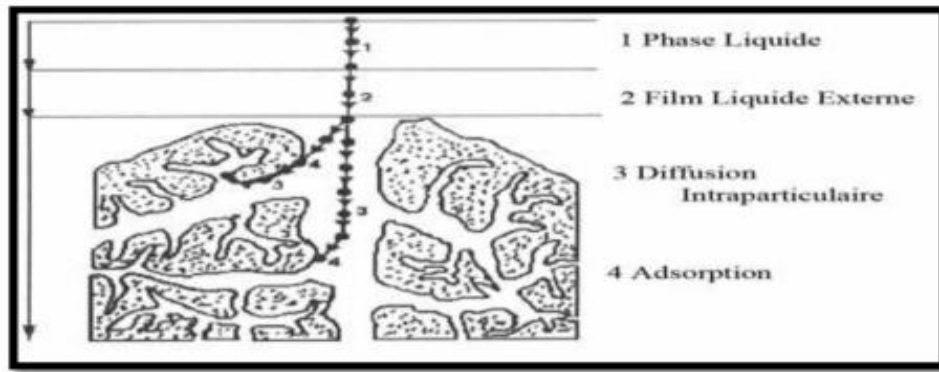


Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Weber et al, 1980)

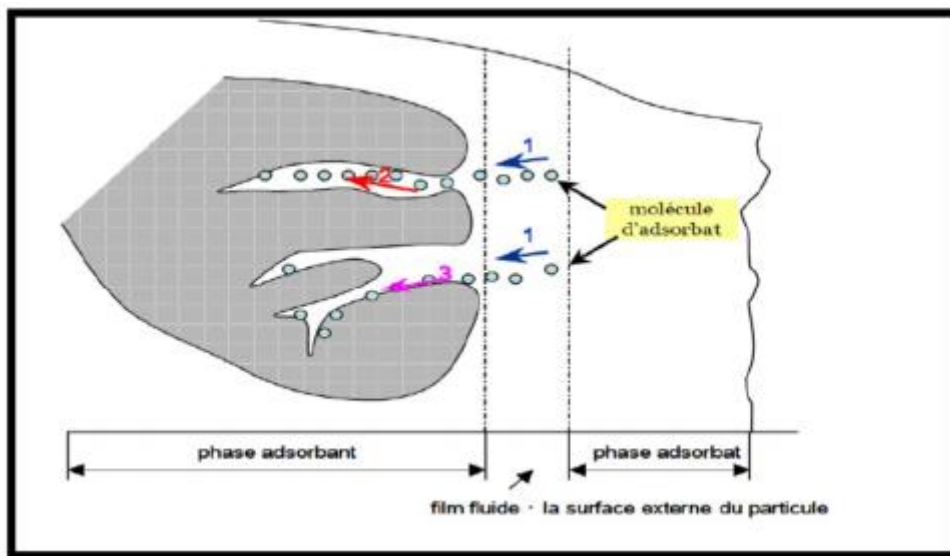


Figure II. 3 : Mécanisme du transport d'un adsorbât au sein d'un grain du solide
1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-migration en surface. (Yahiaoui, 2012)

II.4. Isothermes d'adsorption

Pour décrire les performances d'un système adsorbât/adsorbant, des modèles théoriques et empiriques ont été développés, décrivant la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, à température constante. Il s'agit d'isotherme d'adsorption. Une isotherme est donc une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre. Les trois isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, de Freundlich et de Brunauer-Emmett-Teller (Malki, 2018)

II.4.1. Classification des isothermes

Au bout d'un équilibre d'adsorption, les espèces du soluté qui reste en solution (non adsorbées) sont en équilibre avec les espèces adsorbées à la surface du solide. La représentation de ces points d'équilibre à température constante peut être faite grâce aux isothermes d'adsorption. Dans une isotherme d'adsorption, on représente les quantités adsorbées sur le solide à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelles du soluté (*Dechow, 1989*). Il en résulte différents type d'isothermes, de forme caractéristique du système adsorbant-adsorbat. Ces différents types sont au nombre de cinq et sont représentés par la (figure II.4)(*Do, 1998*).

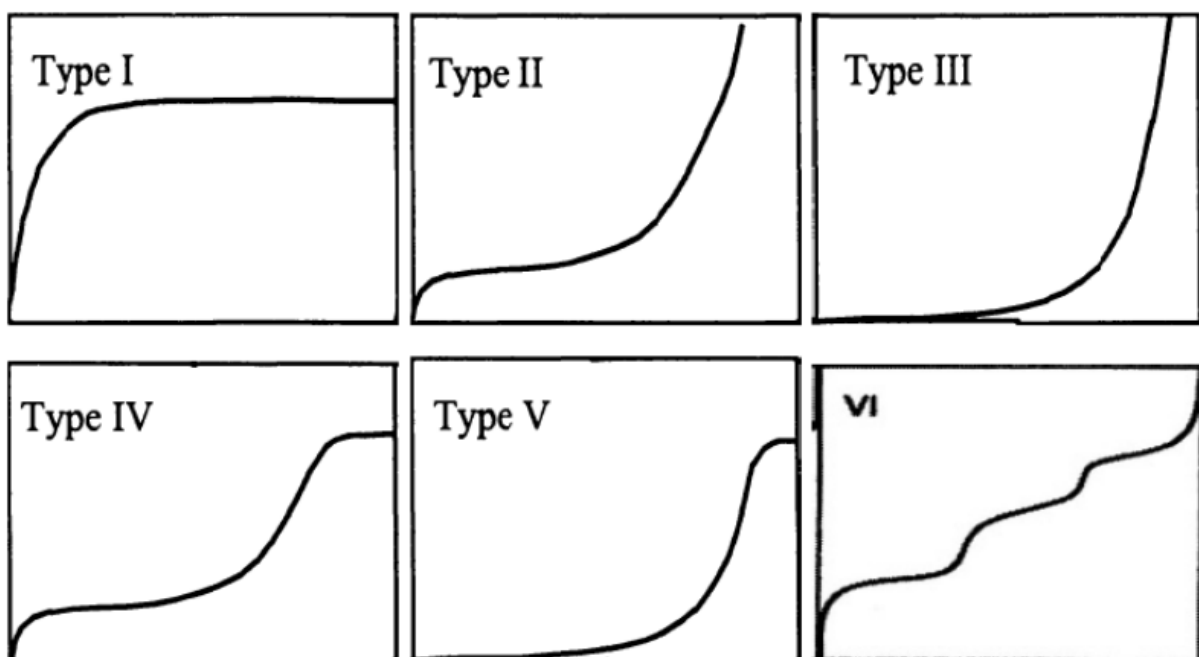


Figure II. 4: Différentes formes des isothermes d'adsorption (*Do, 1998 ; Keller et Staudt, 2005*)

- **L'isotherme type I :** appelée aussi isotherme de Langmuir, (couverture monocouche) caractérise souvent l'adsorption sur les matériaux microporeux.
- **L'isotherme de type II :** caractérise l'adsorption du nitrogène sur plusieurs solides, elle est souvent exploitée pour la déduction de la surface spécifique d'un solide par la méthode de B.E.T., l'adsorption peut être en monocouche ou multicouche.
- **L'isotherme de type III :** caractéristique de l'adsorption de l'eau sur le charbon actif, qui n'est pas favorable à faible pression, à cause de la nature hydrophobe de la surface

du charbon. À des pressions suffisamment élevées, l'adsorption peut se faire par condensation capillaire au niveau des mésopores.

- **L'isotherme de type IV et V** : décrivent le comportement de certains matériaux mésoporeux, montrant une condensation capillaire de l'adsorbat. Certains auteurs rapportent l'existence d'un sixième type d'isotherme (isotherme de type VI), où l'adsorption se fait sur plusieurs couches, qui deviennent plus marquées à de faibles températures.
- Un exemple est l'adsorption du butanol sur le silicate d'aluminium (*Keller et Staudt, 2005*).

II.4.2. Modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été développés afin d'interpréter les différents phénomènes d'adsorption sur les différentes surfaces des solides. Parmi ces modèles, on distingue :

a) Isotherme de Langmuir

La théorie de **Langmuir (1916)** a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes (*Weber et al, 1991*) :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante qui a été développée par **Langmuir (1916)**. Le modèle isotherme de Langmuir sous sa forme non linéaire est exprimé par l'équation :

$$q_e = \frac{(Q_{\max} * K_L C_e)}{(1 + K_L C_e)}$$

Où

q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,
 Q_{\max} : est la capacité maximale d'adsorption à saturation de Langmuir,
 C_e : est la concentration d'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre,

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

KL: est la constante d'adsorption à l'équilibre de Langmuir (L/mg) liée à l'énergie d'adsorption qui reflète quantitativement l'écart entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le modèle isotherme d'adsorption de Langmuir est incapable d'expliquer le mécanisme de l'adsorption mais il fournit des informations sur la capacité d'adsorption et le processus d'équilibre (*Puri et Sumana, 2018*). Graphiquement, il est caractérisé par un plateau, un équilibre au point de saturation où une fois qu'une molécule occupe un site, non une adsorption supplémentaire peut se produire (*Allen et al, 2004*). La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté R_L , donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot k_L}$$

Où

C_0 est la concentration initiale en métal (mg/L)

Si $R_L > 1$: les conditions du processus d'adsorption sont défavorables

Si $R_L < 1$: les conditions du processus d'adsorption sont favorables

Si $R_L = 0$: l'adsorption est irréversible

b) Isotherme de Freundlich

Le modèle isotherme de Freundlich est basé sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène. Il est applicable à l'adsorption monocouche (chimisorption) et l'adsorption multicouche (adsorption de Van der Waals) (*Yang, 1998*). L'expression non linéaire de l'équation de Freundlich (*Freundlich, 1906*) est donnée comme suit :

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

Où

q_e : est la capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g) à l'équilibre,

C_e : est la concentration d'adsorbat (mg/L) en solution à l'équilibre,

K_F : ((mg/g)/(mg/L)ⁿ) est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

n : (sans dimension) est le facteur d'hétérogénéité.

Une grande valeur de KF, indique une capacité d'adsorption élevée. Une adsorption favorable est déduite lorsque la magnitude de $1/n$ varie entre 0 et 1, devenant plus hétérogène car sa valeur tend vers zéro. L'équation de Freundlich est caractérisée par une isotherme d'adsorption sans plateau, indiquant une multicouche l'adsorption (*Daifullah et al,2004*). Selon (*Hamdaoui et Naffrechoux ,2007*), Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$). Par ailleurs, (*Yadav et al,2015*)ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

II.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (*Guignard, 1992*).L'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente (*Degremont, 1996*). 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, 2000*).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat 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 sont 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 sont directement accessibles.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-mésomacropores), la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les méso et les macropores.

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

II.5.1. Model pseudo-premier ordre

L'adsorption du polluant sur l'adsorbant, le modèle cinétique du pseudo premier ordre (*Lagergren, 1898*) exprime le mécanisme d'élimination comme l'adsorption précédé par la diffusion à travers une frontière. La forme non linéaire du modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

Où

Q_e et q_t sont la quantité du polluant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, et k_1 (min⁻¹) est la constante du pseudo premier d'ordre. Le pseudo-premier ordre suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur un site actif à la surface de l'adsorbant.

II.5.2. Model pseudo-second ordre

La modèle a été proposée par (*Blanchard et al, 1984*) il décrit le processus de sorption comme étant contrôlé par la chimisorption impliquant le partage ou l'échange d'électrons entre le soluté et l'absorbant. Il suppose l'adsorption d'une molécule d'adsorbant sur deux sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Elle peut être représentée sous la forme suivante :

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

où

Q_e et q_t sont les quantités de colorant adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, et k_2 (g/mg min) est la constante du pseudo second ordre.

II.5.3. Model de diffusion intraparticulaire

Il est basé sur l'équation suivante donnée par (*Weber et Morris, 1962*) :

$$q_t = (k_p * t^{1/2}) + c$$

Où:

- **K_p**: est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g. min^{1/2}).

- **C** : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C. Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe **qt = f (t^{1/2})** sera linéaire.

II. 6. Les facteurs influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

II.6.1. Surface spécifique

L'ampleur de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique. Elle est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux devraient donner plus d'adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être qualifiée d'externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur (*Çeçen et Aktas ,2011*).

II.6.2. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température (*Rameshet al ,2005*). L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique).

II.6.3. pH

Le pH a parfois 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. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption (*Abid et Guirida, 2011*).

II.6.4. Concentration de l'adsorbat et la polarité

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires (*Gregg et Sing, 1987*).

Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé (*Gregg et Sing, 1987*).

II.6.5. Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules (*Yahiaoui, 2012*).

II.6.6. Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dans la masse moléculaire élevée donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande (*Yahiaoui, 2012*).

II.7. Les domaines d'applications de l'adsorption

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

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes,
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés sous 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, Parmi les applications, on cite :
- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.

- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- A récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné) (*Sedira ,2013*)

II.8. Les différents types d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques Millions de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou méso poreux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants: les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées. Les zéolites se distinguent des trois autres types d'adsorbants par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme (*Chelchoume ,2012*).

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière (*Petit ,2007*). Donc les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- haute capacité d'adsorption :
- grande efficacité pour absorber des substances de faible concentration
- sélectivité élevée
- aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau
- prix peu élevé
- Longue durée du cycle.
- Longue durée de vie

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

Les capacités d'adsorption particulièrement élevés des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique (Laouamer, 2016).

II.8.1. Propriétés des adsorbants

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants (Messaoudene et Rekibi, 2015). Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories (Tableau II.2) (Chelchoume, 2012):

- Les adsorbants homogènes dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain. Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de cette catégorie
- Les adsorbants hétérogènes à double porosité issus de l'agglomération des cristaux ou des microparticules. Les zéolites, les tamis moléculaires carbonés font partie de cette catégorie.

Tableau II.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels (Sun et Meunier, 2007)

adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

a) Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (Figure II.5). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm .
- mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm .

- macropores de diamètre supérieur à 50 nm .

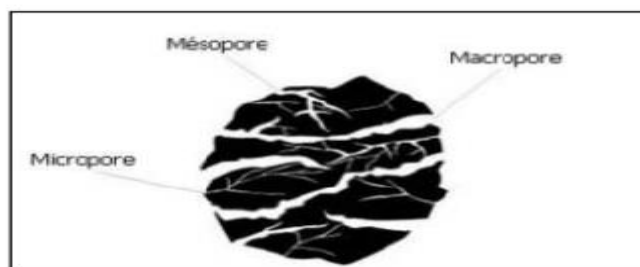


Figure II .5 : Représentation schématique des différents types de pores

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mesopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption (*Krou,2010*).

b) La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II.6).

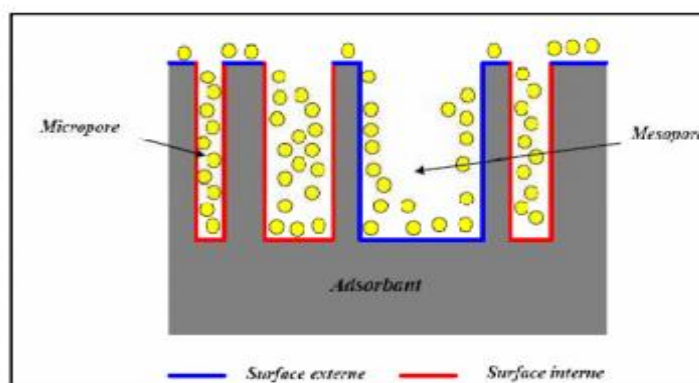


Figure II .6 : Représentations schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore (*Manole,2007*).

II. 8.2. Généralités sur le charbon

Le charbon est une ressource connue depuis la plus haute Antiquité. Les premières lames en acier damassé (l'acier est un alliage de fer et de carbone provenant du charbon) existaient déjà probablement à l'époque d'Alexandre le Grand, au III^{ème} siècle av. J-C. Le charbon a fortement marqué l'histoire du XIX^{ème} siècle avec la révolution industrielle : à cette époque, seul le charbon était capable de fournir les calories nécessaires aux machines à vapeur. Il devint ensuite le secteur phare de la lutte syndicale et des avancées sociales. La matière première a donc connu de belles heures de gloire (*Besson,2013*).

Le charbon actif est un matériau constitué principalement de matière carbonée (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...) à structure poreuse, il s'agit d'une structure amorphe composé principalement d'atomes de Carbone. C'est un adsorbant couramment utilisé dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Il joue un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaire, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile. La diversité des charbons actifs en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. Les charbons actifs commerciaux sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique).

Dans le traitement des eaux, les charbons actifs commerciaux sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter les eaux résiduaires urbaines ou industrielles. Le charbon actif est un matériau poreux, il possède des cavités ou des canaux, est appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surface spécifique, le volume et la taille des pores (*Sedira, 2013*). Les pores du CA sont

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

conventionnellement classés en trois catégories selon leur taille : les micropores, les mésopores et les macropores.

Les micropores sont de quelques dizaines d'Angströms de diamètre ($<20\text{Å}$), les mésopores ont des diamètres compris entre 20Å et 500Å , tandis que les macropores peuvent atteindre 1000Å La (Figure II .7) suivante montre la distribution poreuse des charbons actifs. Les caractéristiques des trois types de pores sont données sur le (tableau II.3).

Tableau II.3:Caractéristiques des pores d'un charbon actif (Mouchet ,2000)

pores	Diamètre (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Macropores	Supérieur à 50	0.2-0.8
Mésopores	Compris entre 2-50	0.02-0.1
Micropores	Inférieure à 2	0.2-0.6

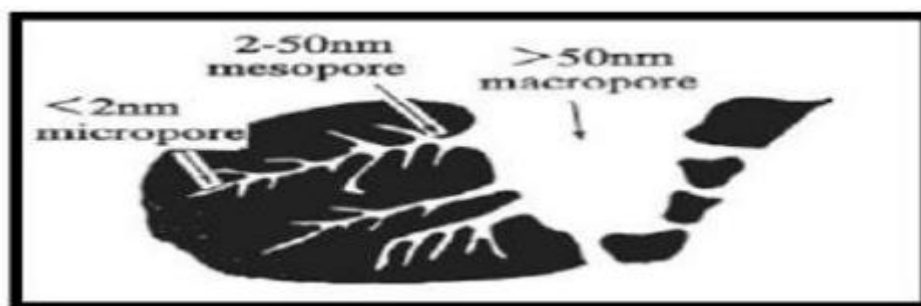


Figure II.7 : Structure des pores du charbon actif (Mouchet ,2000)

II.8.2.1. Classification du charbon actif :

Il existe trois formes principales de charbon actif :

a) Le Charbon actif en grain (CAG)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse (Barani, 2011).L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est L'enjeu majeur de l'emploi du CAG Les pesticides et les composés sapides sont les principaux micropolluants organiques (Figure II.8). L'élimination de la matière organique sous forme de carbone organique dissous biodégradable fait appel aux phénomènes d'adsorption et de biodégradation. Cette bio élimination est rendue possible par la présence d'une biomasse colonisatrice de la surface du charbon, cette colonisation du filtre demande 1 à 2 mois. La

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

nitrification des nitrates, la réduction des oxydants chlorée résiduelle et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, sont les autres potentialités du charbon actifs en grains (*Byrne, Nagle,1997*). Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain sont présentées sur le (tableau II.4).



Figure II.8 : Charbon actif en grain (CAG) (*Messaoudeneet Rekibi,2015*).

Tableau II.4 : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">• Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant.• Il est facile à manipuler.• Sa régénération est possible.	<ul style="list-style-type: none">• La cinétique d'adsorption est lente.• Il est plus coûteux que le CAP.

b) Le Charbon actif en poudre (CAP) :

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau (Figure II.9).

La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue (*Cardot, 1999*). Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux (*Barani,2011*).



Figure II.9 : Charbon actif en poudre (CAP)(*Messaoudene et Rekibi ,2015*)

c) Le Charbon actif Extrudé :

De formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 à 5 mm. Le charbon Actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières (*Barani,2011*).

II.8.3. Généralités sur les noyaux de dattes

II.8.3.1. Origine de noyaux de dattes

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie de forme allongée, oblongue ou arrondie. Elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure, entouré de chair. Les dimensions de noyau de la datte sont très variables, de 0.5 à 3cm de longueur et d'un poids de 0.4 à 2 grammes selon les variétés. Sa couleur va de blanc jaunâtre au noir passant par les couleurs ambre, rouges, brunes plus en moins foncées (*Djerbi , 1994*). Le noyau présente 7 à 30 % du poids de la datte. Il est composé d'un album blanc, dur et corné protégé par une enveloppe cellulosique (*Espiard, 2002*). La partie comestible de la datte, dite chair ou pulpe, est constituée de (Figure II.10):

- un péricarpe ou enveloppe cellulosique fine dénommée peau
- un mésocarpe généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et est de couleur soutenue
- un endocarpe de teinte plus claire et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau (*Espiard , 2002*)

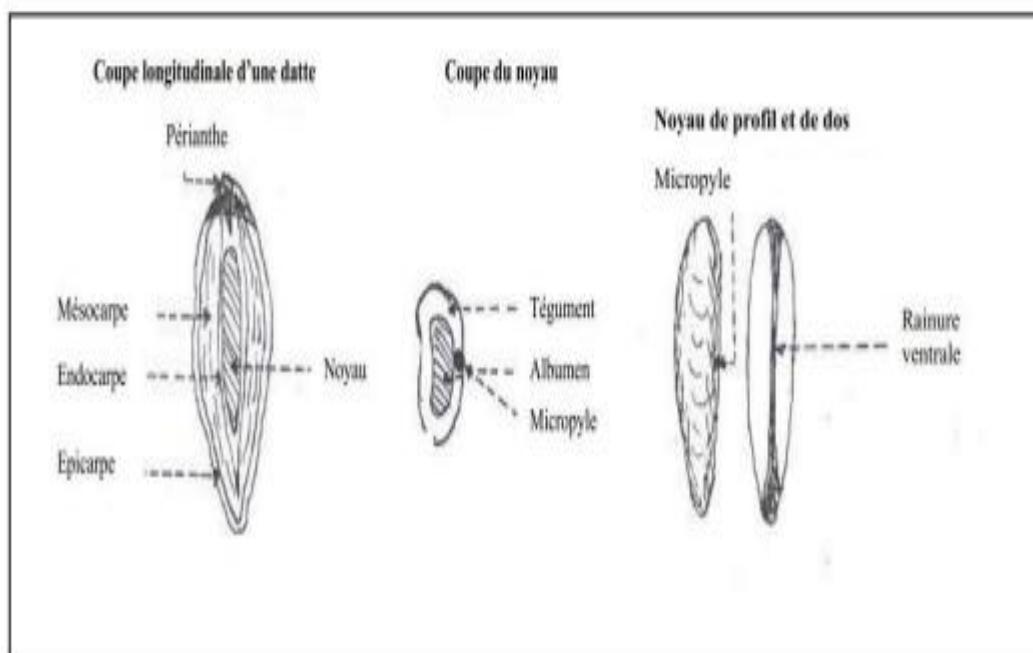


Figure II.10: Datte et noyau du palmier dattier (*Belguedj ,2001*)

1) Composition chimique

Le poids moyen d'un noyau de datte oscille autour d'un gramme. Il représente 7 à 30% du poids de la datte. Il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure et protégé par une enveloppe cellulosique. Le (Tableau II.5), représente la composition chimique de noyaux de dattes.

Tableau II.5 : Composition chimique de noyaux de dattes (*Daifullah et al ,2004*)

Composé	%
Humidité	5 – 10
Protéines	5 – 7
Huiles	7 – 10
Cendres	1 – 2
Fibre Brute	10 – 20
Glucides	55 – 65

2) Classification des dattes :

D'après (*Espiard ,2002*), la consistance de la datte est variable. Selon cette caractéristique, les dattes sont réparties en trois catégories (Tableau II.6).

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les différents adsorbants

Tableau II.6 : Classification des dattes selon leur consistance (*Espiard , 2002*).

Consistance	Caractéristiques	Variétés et pays
Les dattes molles	Taux d'humidité supérieur ou égal à 30%, elles sont à base de sucres invertis (fructose, glucose) tel que Ghars, Hamraia, Litima.....etc.	Ghars (Algérie), Ahmer (Mauritanie), Kashram et Miskhrani (Egypte et Arabie Saoudite)
Les dattes demi-molles	20 à 30% d'humidité, elles occupent une position intermédiaire à l'exception de la Deglet-Nour, datte à base de saccharose par excellence	DegletNour (Algérie), Mahjoul (Mauritanie), Sifri et Zahidi (Arabie Saoudite)
Les dattes sèches	dures, avec moins de 20% d'humidité, riche en saccharose. Elles ont une texture farineuse telle que Mech-Degla, Degla Beida.....etc	Degla Beida et MechDegla (Tunisie et Algérie) et Amsrie (Mauritanie)

(*Estanove ,1990*) a classé les dattes selon leur importance économique (FigureII.11).

- **Dattes nobles** : destinées à l'exportation et à la commercialisation à l'échelle nationale.
- **Dattes communes** : destinées à la consommation locale ou à l'alimentation du bétail.
- **Dattes non consommées** : représentent les cultivars de faible valeur marchande destinés à l'alimentation animale ou perdues.

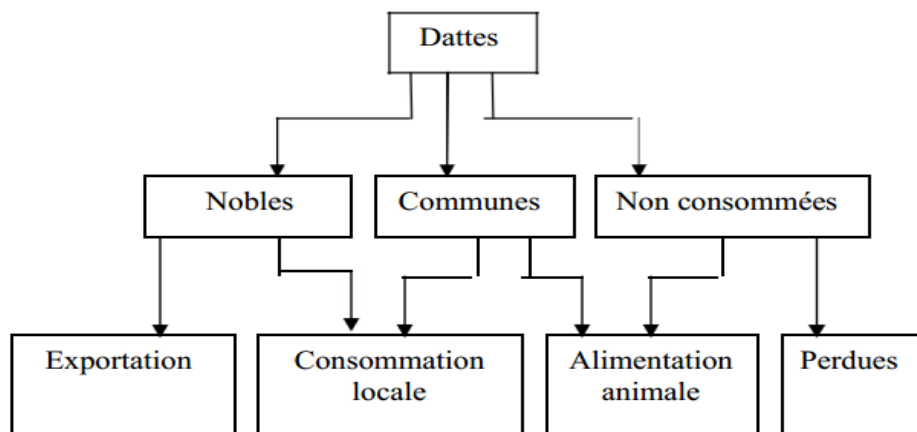


Figure II .11: Classification des dattes (Estanove, 1990)

II.8.3.2. Différentes utilisations du noyau de dattes

Selon (Alqarawi et al, 2005), les extraits des noyaux de dattes ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnée. ils les protègent également contre l'hépatotoxicité (laouamer,2016).

- Les études réalisées par Jassim et naji2007, montrent qu'une faible concentration d'un extrait acétonique (100 – 1000µg/ml) du noyau de dattes (variété abudhabi) est capable d'inhiber les états infectieux (Jassim et Naji ,2007)
- Le charbon actif produit par les noyaux de dattes a une capacité d'adsorption élevée qui permet d'éliminer les métaux toxiques de différentes solutions, due à sa caractéristique physico-chimique. Le processus d'EI (Nemer et al ,2007) a été employé pour évaluer la capacité maximum d'adsorption (laouame,2016).

II.9. Conclusion :

L'objectif principal de ce chapitre a été de décrire la théorie du procédé d'adsorption. Pour aboutir à cet objectif, nous avons rapporté une étude bibliographique sur le procédé d'adsorption dont laquelle nous avons bien avoir défini les phénomènes d'adsorption ainsi que ses principaux mécanismes .Il décrit aussi les généralités sur les adsorbants qui présentent l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements des eaux naturelles tels que (le charbon actif en poudre et en grain et bio adsorbants) préparés à partir des noyaux de dattes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE I :
MÉTHODES ET MATÉRIELS

I.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons donner une idée sur les caractéristiques physico-chimiques des solutions utilisées pour les essais d'adsorption. Une description des différentes méthodes de détermination de ces paramètres sera présentée également. Nous allons également décrire les différents adsorbants utilisés et les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation. Enfin, nous décrirons les étapes de la réalisation des essais d'adsorption des nitrates en solutions aqueuses sur chaque adsorbant adopté.

I.2. Préparation de charbon actif à partir des noyaux de dattes

I. 2.1. La collecte des noyaux de dattes (variété Deglet-nour)

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé les noyaux de dattes provenant de région du sud-est Algérien (Biskra, Tolga) qui sont des oasis connue par la très bonne qualité de ses dattes. Tolga est une ville et daïra située dans la wilaya de Biskra dans le nord-est du Sahara algérien (Figure 1). Elle est des cités les plus anciennes des Ziban, elle fait figure de capitale locale du Zab Gharbi. Elle est surtout connue pour sa variété de dattes, appelée Deglet Nour. (*Bennamia et Messaoudi, 2006*).



Figure I.1 : La collecte des dattes et des noyaux de dattes variété (Deglet-Nour)

I.2.2. Les étapes de prétraitement des noyaux de dattes

Le traitement des noyaux de dattes collectées comporte 4 étapes physiques qui sont: le lavage, le séchage, le broyage et finalement le tamisage (Figure I.2).

Lavage et séchage

Les noyaux des dattes ont été entièrement lavés à l'eau chaude pour éliminer toutes les matières puis séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

a) Broyage et tamisage

Les noyaux des dattes sèches sont broyés à l'aide de Broyeur(**Retsch**) et en suite tamisés à l'aide de Tamiseur, pour ne retenir que la fraction comprise entre 0.8 et 1.25mm.



a) Lavage

b) Séchage



c) Broyage

d) Tamisage

Figure I .2 :Les étapes de traitement des noyaux de dattes(lavage, séchage, broyage et tamisage)

I.2.3. L'activation chimique

L'activation du charbon se fait par action d'un agent activant sur un matériau carboné à une température donnée durant un temps donné. Cette opération donne lieu à un matériau plus poreux. Ces pores sont créés par consommation interne et non pas par gonflement de la matrice du matériau. L'action du charbon actif sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur la surface du charbon actif. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Nous avons utilisées l'acide phosphorique concentré (85 %) comme agent activant, on imprégné une masse déterminé de broyât de noyaux des dattes (masse de broyât = masse d'acide) (Figure I .3) dans un mélange de rapport volumique eau-acide de 1/1 selon le protocole de(*Hazourli, 2009*).

- Le mélange est mis à l'agitation pendant 7h.
- Le mélange est mis à l'étuve pendant 24h à 110°C.

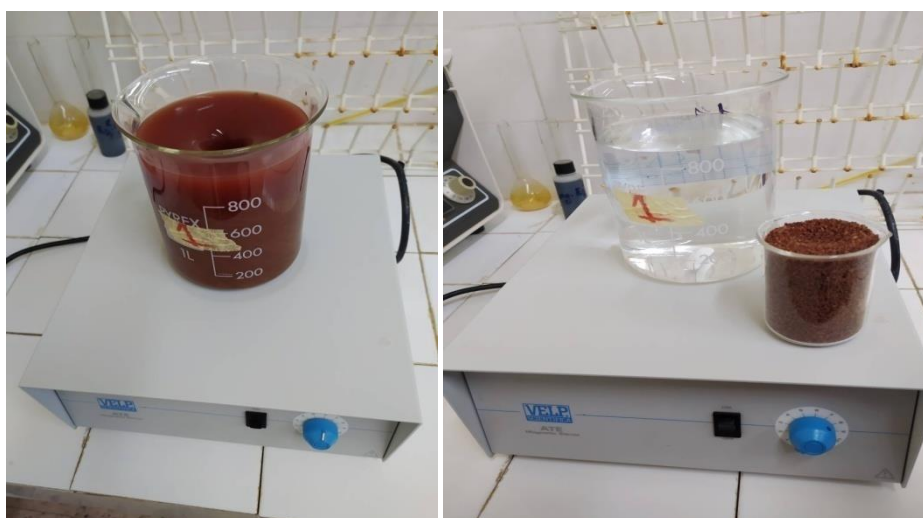


Figure I.3 :L'activation du broyât des noyaux de dattes

I .2.3.1.La carbonisation :

La carbonisation est réalisée dans l'enceinte d'un Four à moufles pré- chauffé à **500 C°**, le charbon obtenu est mis dans des capsules en porcelaine fermées. Cette température est maintenue pendant une durée de 2 heures pour obtenir un résidu sec exempt de résines ou autres composés non carboné (Figure I .4).

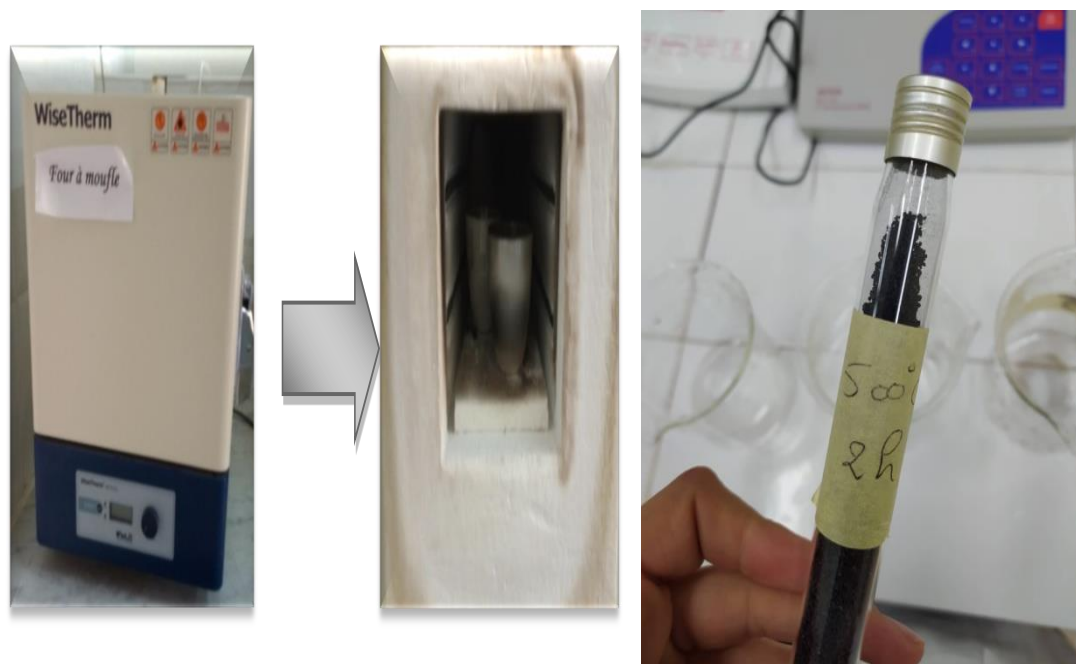


Figure I.4 :Echantillon d'un charbon issu des noyaux de dattes carbonisé

Une fois filtrés les charbons activés sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH (6.5 à 7) neutre puis séchés à l'étuve à une température de 110 °C pendant 24h (Figure I.5).



Figure I.5 :Lavage et filtration du charbon actif

I.3. Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés

La meilleure façon pour suivre l'effet d'activation chimique ainsi que celle de la carbonisation sur le produit étudié est de le faire suivre par la technique de caractérisation infrarouge FTIR. C'est un moyen qui aide à suivre, de près, les transformations subies par les liaisons interatomiques existantes dans le produit pendant les différents traitements, et en conséquence savoir les liaisons qui sont affectées de celles qui sont préservées (Figure I.6).

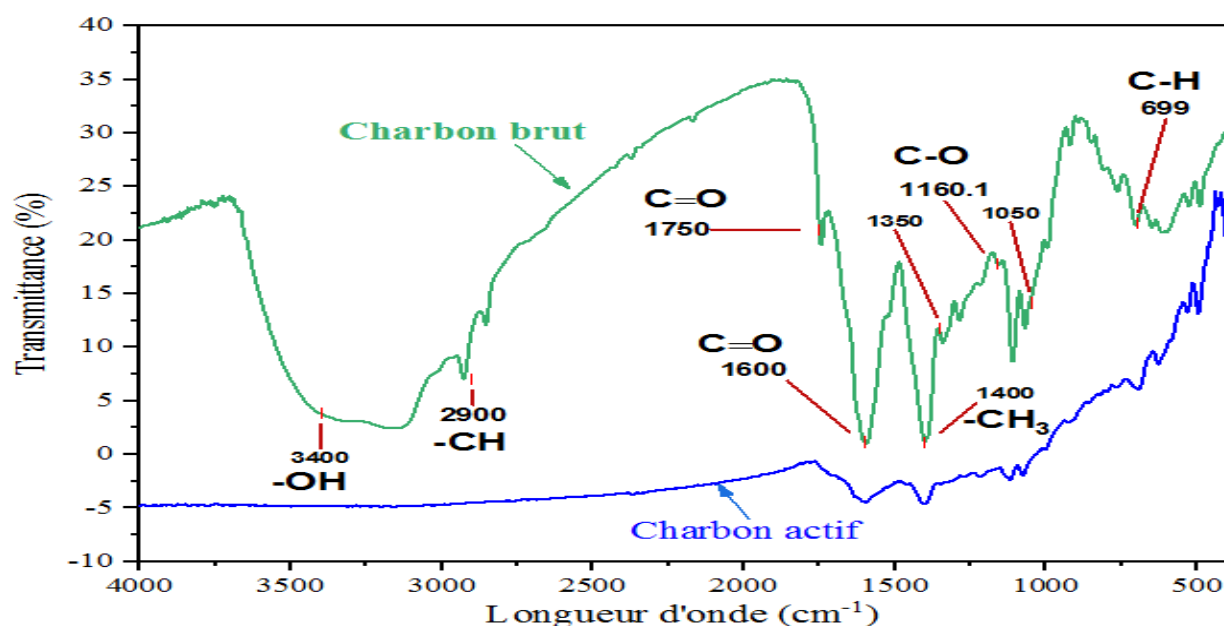


Figure I.6 : Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés.

(La figure I.6) présente les résultats de l'IRTF du charbon brut et du charbon actif produit des noyaux de dattes. En analysant les spectres IRTF des deux charbons, on peut remarquer :

- Des pics autour de 3400 cm^{-1} et 2900 cm^{-1} qui indiquent les vibrations O-H et C-H, respectivement.
- Les pics observés entre $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ montrent la bande C=O des groupes carbonyles. Les pics entre 1050 et 1350 cm^{-1} représentent la bande C-O que l'on trouve dans les esters, les phénols et les éthers.
- Les bandes observées entre 1000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} sont dues au mode de déformation hors plan de C-H pour les cycles aromatiques des alcènes (*Yakout et Sharaf El-Deen, 2016*).

Les spectres FTIR du charbon actif préparé montrent qu'il y a des bandes C-O C=O et CH_3 dans la structure du charbon actif. Ces bandes confirment l'existence de groupes carbonyle, lactone, aldéhyde et carboxyle sur la surface du charbon actif (*Niazi et al, 2017*). L'activation des noyaux de dattes avec H_3PO_4 conduit à la diminution et finalement à la disparition du pic de 3400 cm^{-1} qui est dû à la bande O-H (hydroxyle).

Les spectres FTIR montrent que le charbon actif préparé est riche en groupes fonctionnels acides. Ces groupes fonctionnels sont les sites d'adsorption disponibles sur la surface du charbon actif et leur existence entraîne une augmentation de sa capacité d'adsorption.

I.4. Préparation et dosage des Nitrates

I.4.1. Les réactifs utilisés pour le dosage des Nitrates

1. Salicylate de sodium 0.5%

Dissoudre 0.5g de salicylate de sodium dans 100ml d'eau distillait (renouvelée toutes les 24 h)

2. Hydroxyde de sodium 30%

Dissoudre 30g d'hydroxyde de sodium dans 100 ml d'eau distillée.

3. Acide sulfurique pur 98% (H_2SO_4)

4. Tartrates double de sodium et de potassium

Dissoudre 400g de hydroxyde de sodium +60g de tartrate de sodium et de potassium dans 1000ml d'eau distillait (laisser refroidir avant de compléter à 1000ml, on peut conservée cette solution dans un flacon de polyéthylène).

5. Préparation de solution mère 1g/l d'ions NO_3^-

Dissoudre 0.722g de nitrates de potassium anhydre dans 1000ml d'eau distilles et 1ml dechloroforme (figure I.7).



Figure I.7 : Préparation des solutions des réactifs utilisés pour le dosage des nitrates

6. Solution fille 5mg/l d'ions NO_3^-

Diluer la solution mère 1g/l d'ions NO_3^- au 0.5/100ml préparer cette solution au moment de l'emploi (Figure I.8).

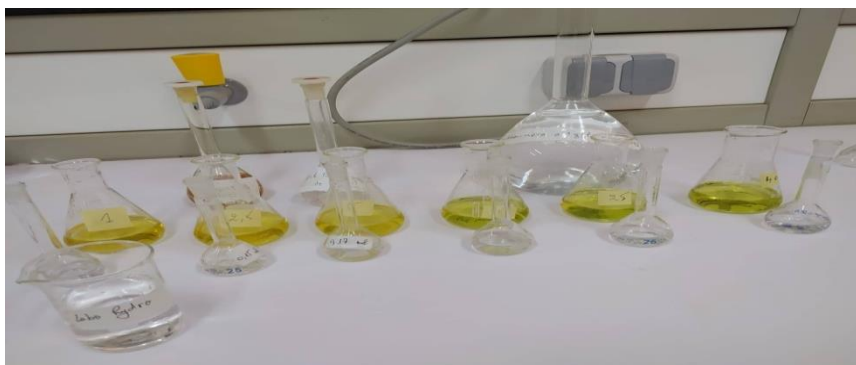


Figure I.8 : Préparation des solutions mère et filles des nitrates

I.4.2. Mode opérationnel

1 -Dans une capsule de 60ml prendre 10ml d'eau à analyser ajouté :

- 2a3 gouttes de NaOH 30%
- 1ml de salicylate de sodium

2 -Evaporer à sec au bain marie ou à l'étuve 75-80 C°

(Ne pas surcharger ni surchauffer) laisser refroidir.

3 -Reprendre le résidu avec 2ml H₂SO₄ pur laissé reposer 10min et ajouter et 15ml d'eau distillée.

4.15ml de tartrates double de sodium et de potassium puis passer au spectromètre au 414 nm

L'apparition de la coloration jaune indique la présence de NO₃⁻

I.4.3. Dosage des nitrates

Nous avons dosé les nitrates dans les échantillons d'eau par spectrophotométrie en UV-Visible. Cette méthode peut être utilisée uniquement pour des eaux contenant une très faible quantité de matières organiques, elle est donc applicable sur des eaux de forage destinées à la consommation humaine (*Rejsek, 2002;Tardat-Henry et Beaudry, 1984*).

- La mesure de l'absorbance en UV à 414 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions synthétiques d'eau distillée.

Le dosage de Nitrates est fait à l'aide de spectromètre UV-visible. La lecture est effectuée à la longueur d'onde $\lambda = 414 \text{ nm}$. Le spectre des nitrates est présenté sur la (Figure I.9).

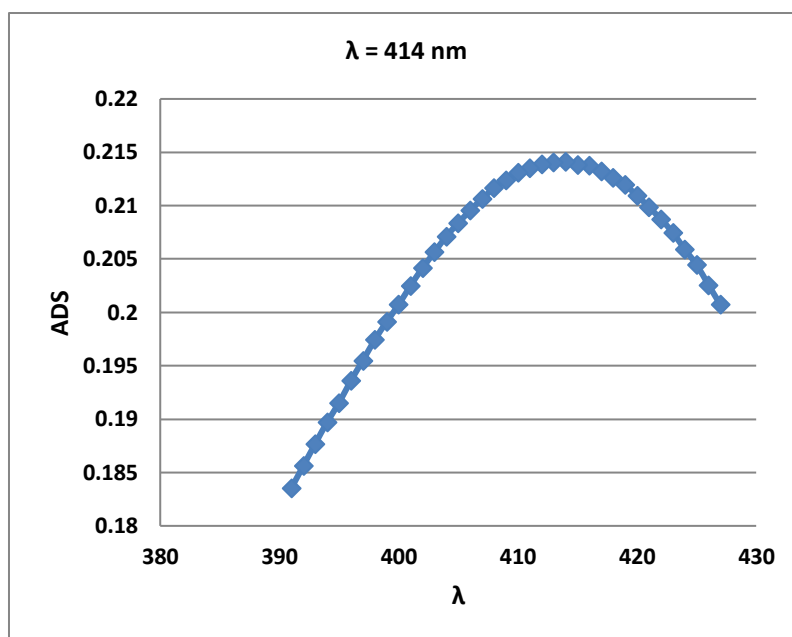


Figure I.9 : Le spectre des nitrates.

I.4.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage des Nitrates

A partir de la solution mère nous avons préparés des solutions filles et ce pour pouvoir tracer les courbes d'étalonnage nécessaires pour l'exploitation des résultats expérimentaux, on prépare une série des solutions étalons des nitrates (0 à 50 mg/l) en eau distillée. Pour chaque solution on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde 414 nm, puis nous avons présenté graphiquement **Absorbance = f (Concentration des NO₃)**, pour obtenir l'équation de la courbe d'étalonnage (Tableau I.1) et (Figure I.10). L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série d'essais (Figure I.11).

Tableau I.1 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Solution fille	0	1	2	3	5	8	10
Eau distillée	10	9	8	7	5	2	0
C (mg/l)	0	0.5	1.0	1.5	2.5	4.0	5.0
Salicylate de sodiums	1	1	1	1		1	1
Absorbance (A)	0	0.069	0.088	0.136	0.182	0.289	0.352

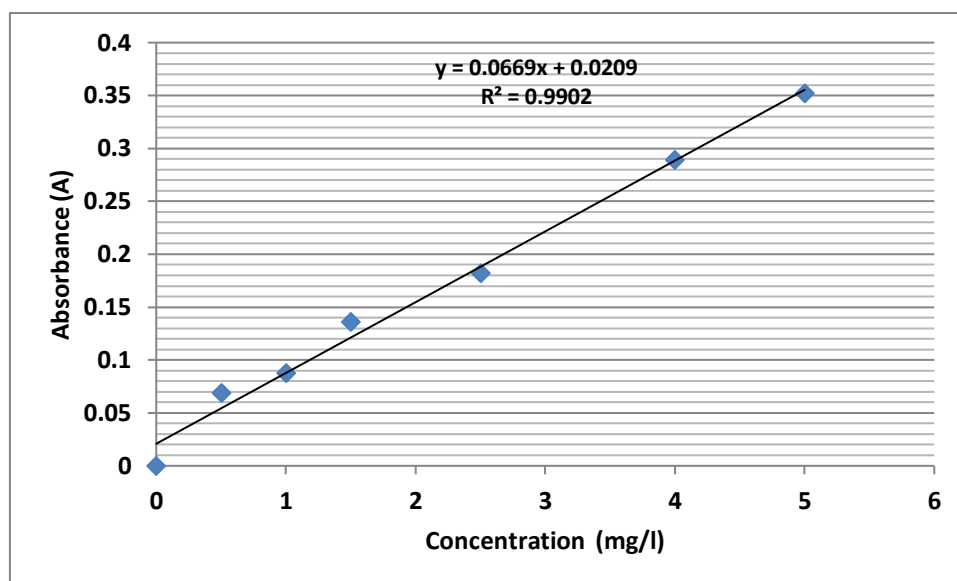


Figure I.10 : Courbe t'étalonnage des nitrates



Figure I.11 : Spectrophotomètre UV- Visible

I.5. Description des essais d'adsorption

I.5.1. Essais d'adsorption

Différents essais ont été effectués afin de permettre d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'élimination des nitrates sur le charbon brut et actif. Nous avons testés (l'effet de temps de contact, l'effet de la masse et l'effet de la concentration initiale) sois pour le charbon actif ou bien brut, Tels que le temps d'agitation (5 min à 3 heures), la

teneur initiale en NO_3^- (10 à 100 mg /l), la dose de l'adsorbant (0,1 à 1.5 g). L'étude de l'effet du temps d'agitation a été réalisée par des prélèvements au cours du temps, ainsi le dosage de la teneur résiduelle des nitrates permet de suivre la cinétique de sa rétention sur le charbon (brut et actif) (Figure I.12).

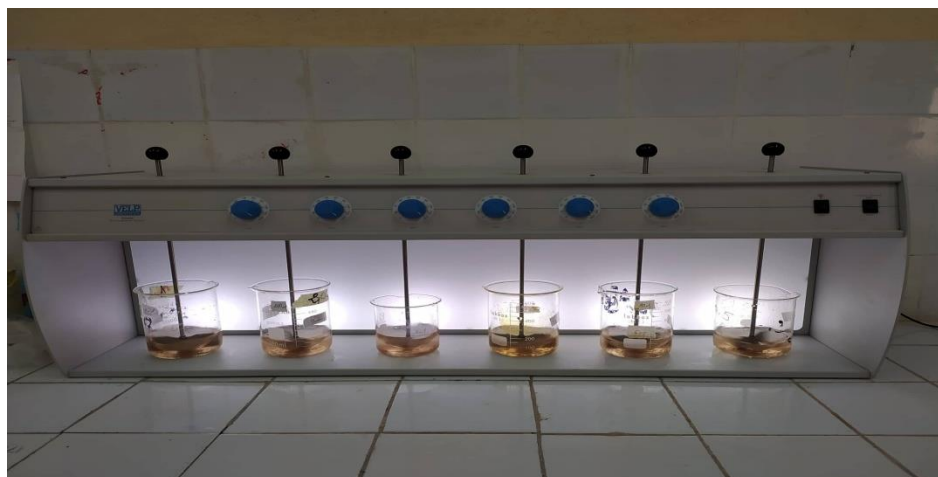


Figure I.12 : Le dispositif expérimental d'adsorption

I.5.2. La cinétique d'adsorption

Toutes les cinétiques d'adsorption sont réalisées suivant un même protocole expérimental. Dans un bécher disposé sur un agitateur magnétique, on introduit un 1000 ml d'eau distillée contenant le nitrates à étudier, La concentration initiale en nitrate dans la solution synthétique d'eau distillée a été fixée à 40 mg/l puis on ajoute une dose de l'adsorbant de 1g. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution des nitrates restant en solution. L'évolution de la cinétique d'adsorption des nitrates est suivie en prélevant des échantillons toutes les 5 minutes à 3h Après centrifugation, les concentrations en nitrates sont analysées par spectrophotomètre UV-Visible à 414 nm.

a) Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbant) en fonction du temps (Derafa, 2014).

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

K1 : constante de vitesse (min^{-1})

Q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre (mg /g).

Q_t : quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln (q_e - q_t) = f(t)$.

b) Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. L'analyse des données cinétiques ne relève qu'un modèle d'ordre inférieur (*Derafa., 2014*). Ce modèle est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)^2$$

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg /g).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg /g).

t : Temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse de pseudo-second-ordre (g/mg.min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

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

Lorsqu'on trace $\frac{t}{q_t} = (t)$

I.6. Le pouvoir adsorbant de nitrates sur les adsorbants testés :

Afin d'observer le pouvoir adsorbant de nitrates pour chaque adsorbant dans les différents échantillons, on a calculé le rendement (R%) d'élimination des nitrates, la capacité d'adsorption au temps t et la capacité d'adsorption à l'équilibre selon les formules suivantes :

$$q_t = (C_o - C_t)/m \cdot V$$

$$q_e = (C_o - C_e)/m \cdot V$$

$$R (\%) = (C_0 - C_e) / C_0 \cdot 100$$

Où :

C_0 (mg/L) , C_t (mg/L) et C_e (mg/L) représentent respectivement la concentration initiale, concentration au temps t et à l'équilibre en nitrates. V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse de l'adsorbant utilisé.

I.7. Conclusion

Ce chapitre, nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale et les étapes suivies au cours de l'étude en laboratoire. Nous avons pu présenter la description de la préparation des solutions, procédé de préparation du charbon actif à partir des noyaux de dattes, des méthodes de dosages utilisées pour les nitrates. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées.

CHAPITRE II :

LE POUVOIR ADSORBANT

DES CHARBONS ACTIFS

PRÉPARÉS À PARTIR

DES NOYEAUX DE DATTES

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

II.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des charbons actifs activés à base des résidus de l'agriculture particulièrement les noyaux de dattes pour éliminer les nitrates en solutions synthétiques. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption (le temps de contact, la concentration initiale de la molécule adsorbée et la dose d'adsorbant). Après, nous avons tenté d'appliquer quelques lois cinétiques pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des nitrates. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant.

II.2. Cinétique d'adsorption

II.2.1 Evolution de l'efficacité d'élimination des nitrates en fonction du temps d'agitation

Les données des cinétiques d'adsorption des nitrates sur le charbon issu des noyaux de dattes non actif (CNDNA) et le charbon issue des noyaux de dattes actif par l'acide phosphorique (CNDA), respectivement sont rapportées dans la (Figure II.1) et illustrent que le processus se déroule en deux étapes différentes :

- 1) Phase initiale rapide impliquant une forte attraction électrostatique entre les nitrates et chaque adsorbant entre 0 et 3h.
- 2) Une étape lente jusqu'à atteindre le temps d'équilibre pour fixer les nitrates sur chaque charbon actif. Ce temps correspond à l'efficacité maximale de l'adsorption des nitrates. Un temps qui est de 90minutes.

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

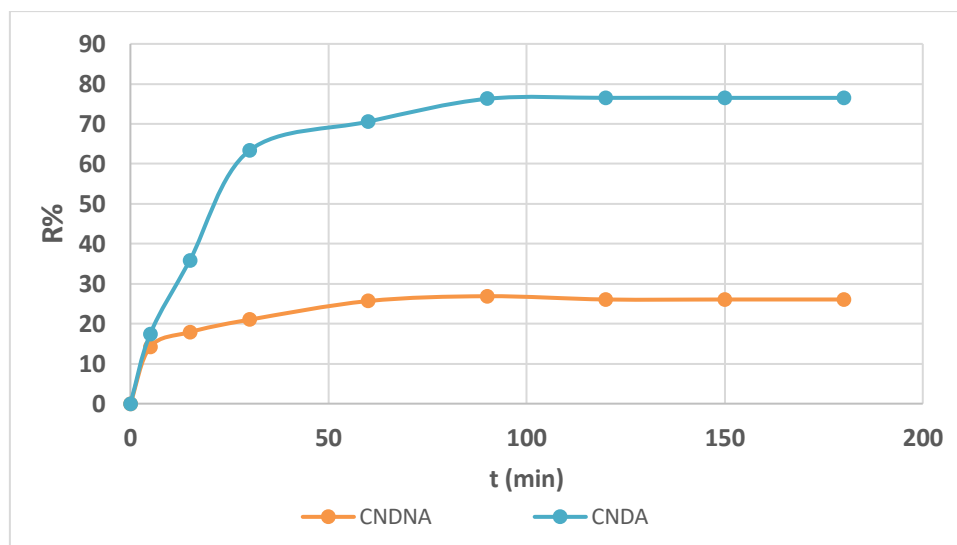


Figure II.1 : Evolution de l'efficacité de l'élimination des nitrates par adsorption sur chaque charbon actif en fonction du temps d'agitation

Le temps d'équilibre étant 90 minutes dans tous les essais, au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination des nitrates pour CNDA est très supérieur à celui obtenu par le CNDNA. Ainsi, il semble que le traitement chimique par l'acide phosphorique est plus efficace pour l'adsorption des nitrates. Nous constatons que le taux de réduction de ce polluant le plus élevé 76.25% correspond au charbon actif.

II.2.2. Influence de temps de contact sur la capacité d'adsorption des nitrates

L'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps (Figure II.2) montre que l'équilibre s'établit au bout de trois **90 min**, à partir de ce temps de contact la quantité des nitrates adsorbée demeure constante, la grande capacité de l'adsorption maximale est égale **30.60 et 10.75 mg/g** respectivement pour le charbon actif et le charbon non actif.

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

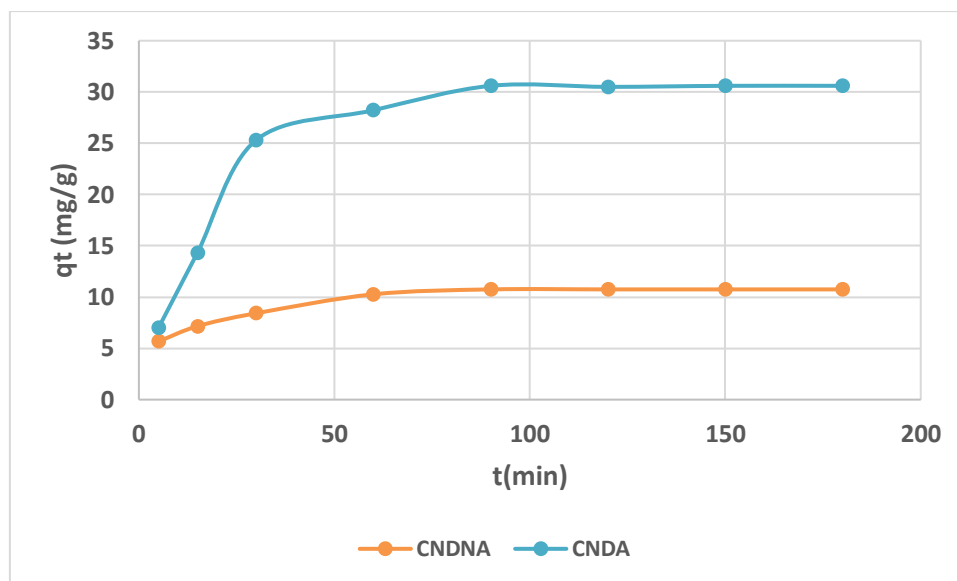


Figure II.2 : Influence de temps de contact sur adsorption des nitrates

II.2.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

a) Modèle de diffusion intra-particulaire

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant en phase liquide et l'adsorbant fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbant. La possibilité de résistance de diffusion intra particulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire. Il est basé sur l'équation suivante donnée par (*Weber et Morris, 1963*) :

$$Q_t = K_p \cdot t^{1/2} + C$$

Où :

- K_p : est la constante de la diffusion intraparticulaire en (mg/g. min^{1/2}).
- C : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C .

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $q_t = f(t^{1/2})$ sera linéaire. Au regard des résultats rapportés sur la (figure II.3), nous pouvons remarquer que toutes les courbes ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion des nitrates dans les pores des charbons n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique d'adsorption (*Deng et Shi, 2015*). Les valeurs de k_p (la constante de vitesse de diffusion intra-

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

particulaire) sont 3.271 et 0.0721 respectivement pour CNDA et CNDNA avec des coefficients de corrélation R^2 variant de 0.898 et 0.978.

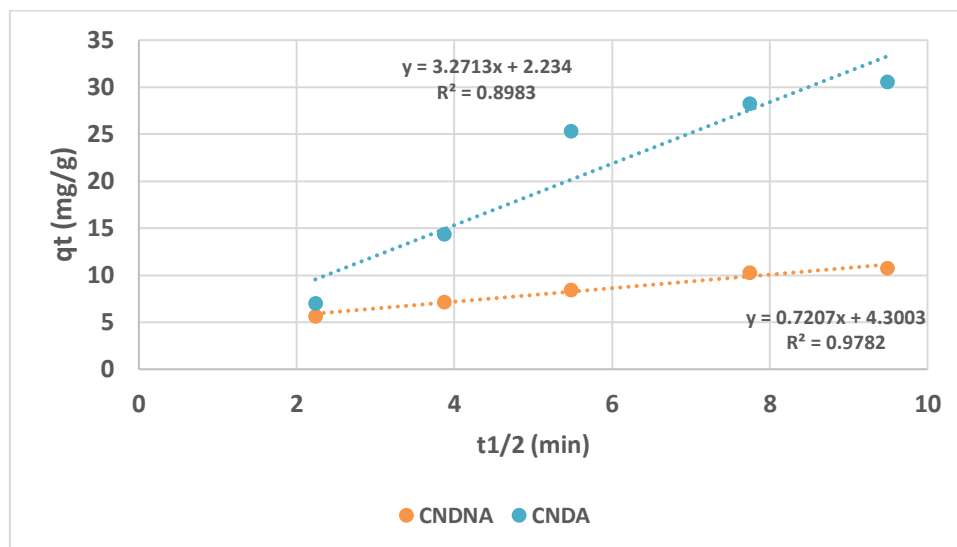


Figure II.3 : Linéarisation du modèle intraparticulaire de l'adsorption des nitrates sur les deux charbons (CNDNA et CNDA)

b) Modèle d'Elovich

Cependant, cette équation est maintenant généralement connue sous le nom d'équation d'Elovich et a été largement appliquée aux données de données de chimisorption (*McLintock, 1967*). Cette équation peut être exprimée mathématiquement comme suit :

$$qt = 1/\beta \cdot \ln(\alpha \cdot B) + 1/\beta \cdot (\ln t)$$

- α est le taux de sorption initial (mg/g/min)
- β est la constante de désorption (mg/g) liée à l'étendue de la couverture de surface et à l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Il apparaît à travers des résultats présentés sur la (figure II.4) et le (tableau II.1) que, l'ajustement linéaire présente des coefficients de corrélation de $R^2 > 0.97$. Dans ce cas, l'adsorption des nitrates peut se produire par l'intervention d'un mécanisme de type chimique.

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

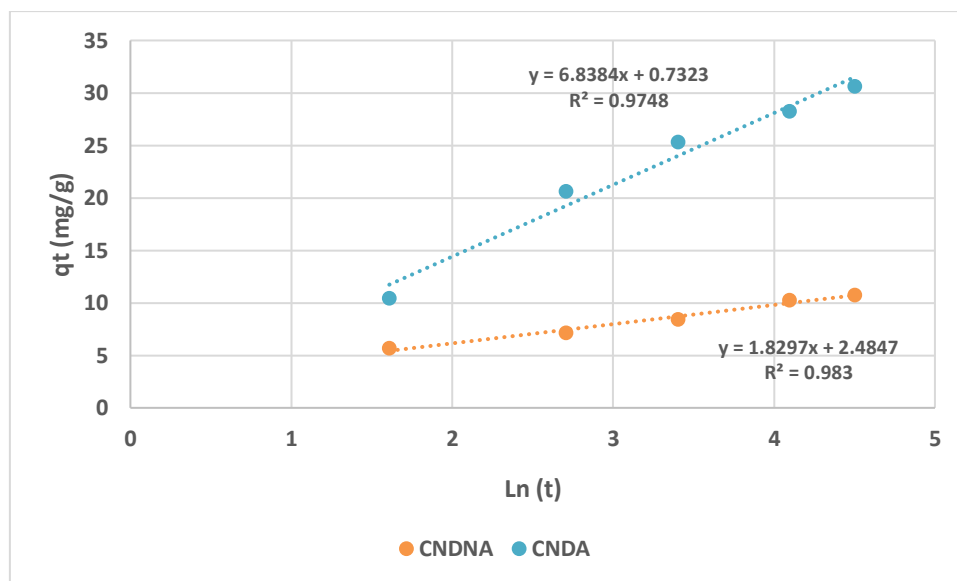


Figure II.4 : Linéarisation du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur les deux charbons (CNDNA et CNDA)

Tableau II.1 : Paramètres du modèle d'Elovich de l'adsorption des nitrates sur les charbons

Les charbons	α (mg/g/min)	B(g/mg)	R^2
Charbon non actif (CNDNA)	7.115	0.5465	0.983
Charbon actif CNDA	7.623	0.146	0.975

II.2.4. Influence de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier l'influence de la masse des charbons sur l'adsorption des nitrates, nous avons utilisé différentes masses de différents charbons actifs 0.1 à 1.5 g. La solution est maintenue sous l'agitation de 200 *tr/min*, pendant 90 min. La valeur des nitrates initiale pour les deux charbons est de 40 mg/l. Les rendements présentés sur la (figure II.5) sont 29.25% et 76.25% respectivement pour le CNDNA et CNDA dont la dose optimale est de 1.0g. L'élimination des nitrates est augmenté avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant jusqu'à 1.0g exprime l'augmentation des sites actifs de charbons conduit à taux accru d'absorption des nitrates.

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

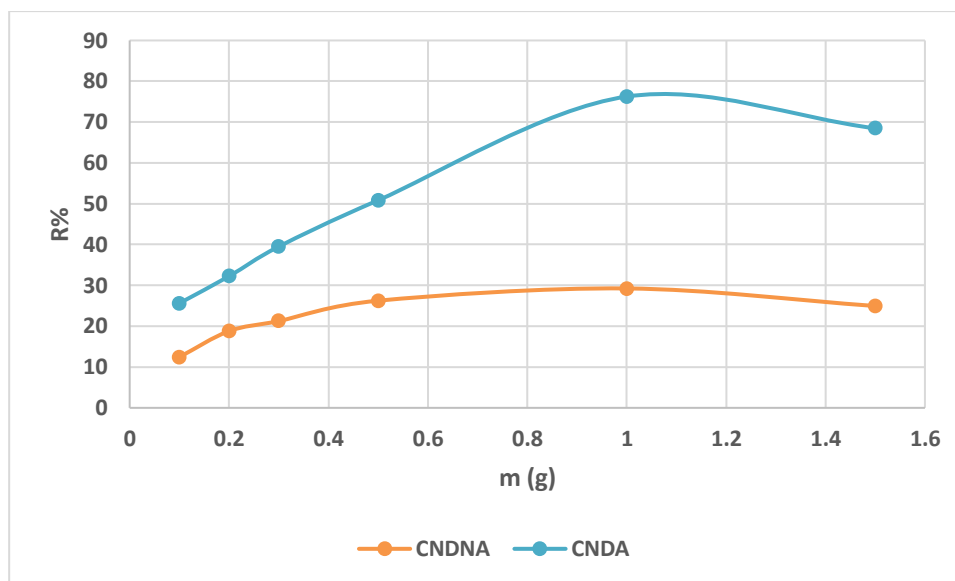


Figure II.5 : Le rendement d'adsorption des nitrates sur différentes masses des charbons testés

II.2.5 .Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants, il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chacun des deux adsorbants utilisés. Plusieurs lois ont été proposées, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, pour connaître le mécanisme de l'adsorption nous avons adopté deux principaux types. Les résultats d'adsorption des nitrates par les deux adsorbants (Figures II.6 et II.7) ont été traités à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich, afin de déterminer les paramètres d'équilibre : la capacité maximum d'adsorption, les constantes d'équilibre adsorbant-adsorbé et les interactions éventuelles entre les molécules adsorbées.

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

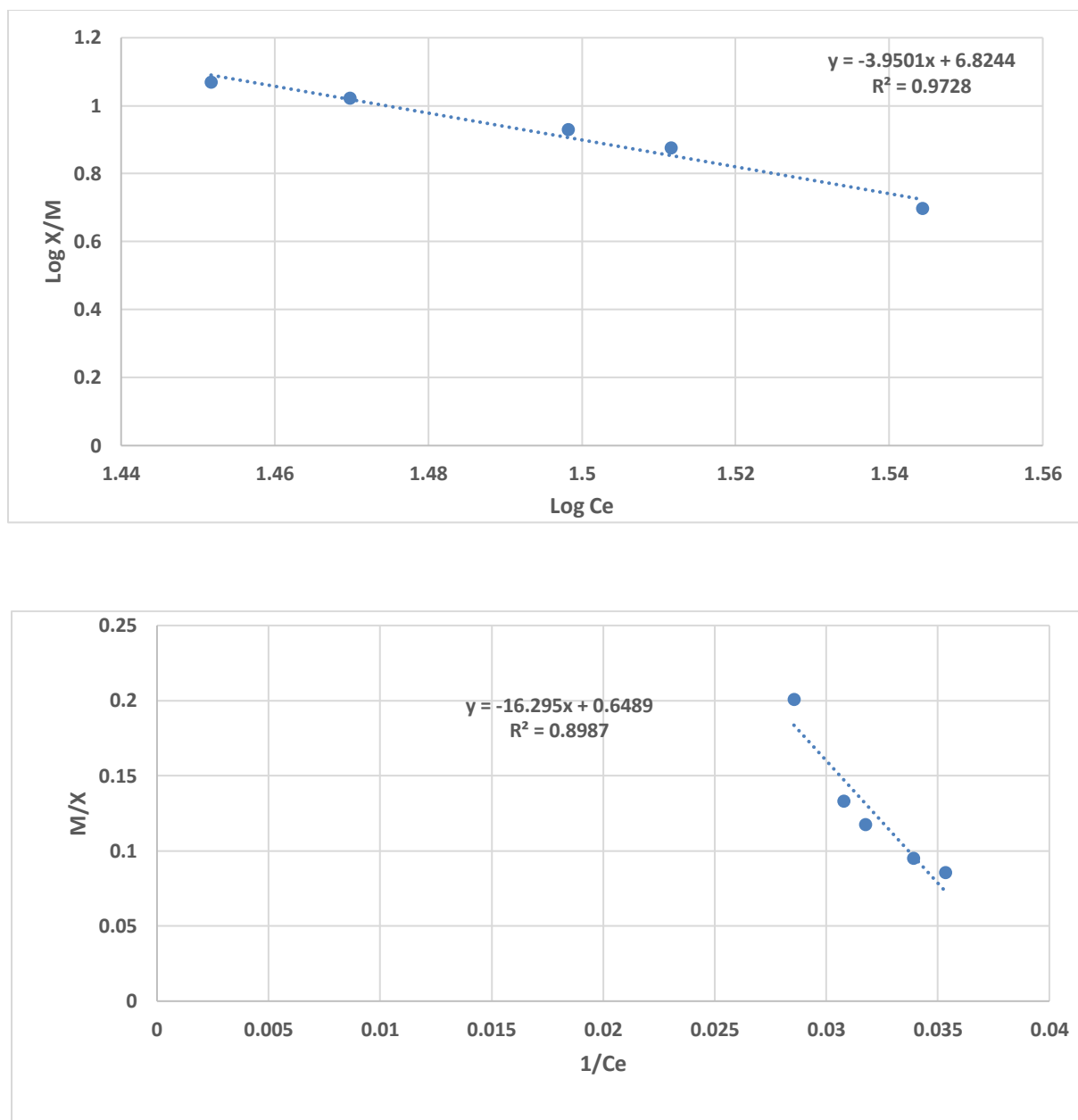


Figure II.6 : Isothermes de Freundlich et de Langmuir des nitrates sur le charbon non actif (CNDNA)

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

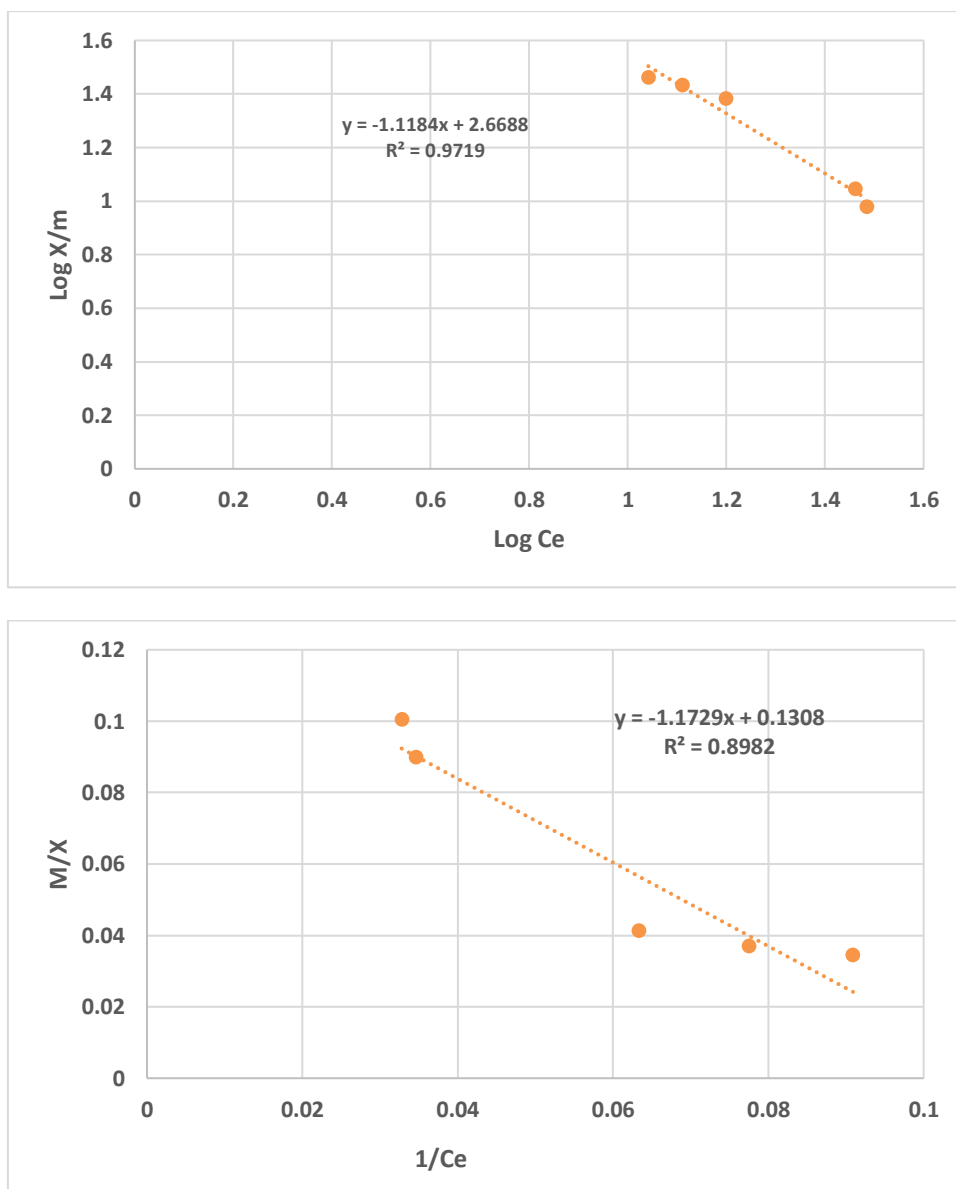


Figure II.7 : Isothermes de Freundlich et de Langmuir des nitrates sur le charbon actif (CNDA)

Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont rassemblés dans le (tableau II.2). Les paramètres pour ces modèles d'adsorption ont été calculés par régression en utilisant la forme linéaire des équations des isothermes. D'après les résultats obtenus, en particulier les valeurs du coefficient de régression linéaire et celle de la quantité maximale extraite, nous pouvons avancer le fait que ces modèles traduisent parfaitement et de façon correcte l'adsorption des nitrates par les deux adsorbants.

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

Ces modèles s'accordent bien avec l'adsorption des nitrates par les deux adsorbants élaborés avec un coefficient de régression entre 0.9 et 0.98. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis (*Hamdaoui et al 2007*) que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

Tableau II.2 : Les paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir

Les charbons	Freundlich		Coefficient de corrélation	Langmuir		Coefficient de corrélation	RL
	n	k		qm (mg/g)	KL (l/mg)		
Charbon non actif (CNDNA)	0.253	6.67.10 ⁶	0.98	1.541	0.0388	0.8987	0.392
Charbon actif (CNDA)	0.894	488.423	0.94	7.645	0.1115	0.9719	0.183

L'isotherme de Langmuir peut également être interprétée pour prédire l'affinité entre les nitrates et les charbons testés en utilisant le facteur de séparation constant (RL) (sans dimension) du système d'adsorption solide-liquide défini par l'équation suivante (*Vunain et al, 2017*):

$$RL = \frac{1}{1 + C_0 \cdot KL}$$

Où **C₀** est la concentration initiale de les nitrates (mg/L) et **KL** est la constante de Langmuir.

La condition basée sur les valeurs de RL suggère que le processus d'adsorption était :

- Défavorable si $RL > 1$.
- Favorable dans la gamme $0 < RL < 1$.
- Irréversible si $RL = 0$.

Dans notre étude, les valeurs de **RL** se sont avérées être de 0,392- 0,183 pour les adsorbants (elles se situent dans la plage de 0 et 1), indiquant ainsi une adsorption favorable de les

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

nitrate sur les deux adsorbants. Les valeurs des constantes d'équilibre de Freundlich (n) indiquées dans le (tableau II.2) est de 0.253 et 0.894. Selon la théorie de Freundlich (*Amer et al, 2017*), lorsque $1/n < 1$, l'isotherme d'adsorption devient favorable. Cela permet de confirmer que l'adsorption des nitrates sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes est favorable.

II.2.6. L'effet de la teneur initiale des nitrates

Nous avons suivi l'efficacité de l'adsorption de nitrates sur les deux adsorbants en variant leur concentration initiale entre 10 à 100 mg/l pour une dose fixe de l'adsorbant de 1 g/l. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (90 min). Les résultats illustrés sur la (figure II.5) montrent que le taux d'élimination des nitrates sur les deux charbons testés évolue avec l'augmentation de la concentration initiale et qu'il n'y a pas un palier dans la gamme des concentrations étudiées.

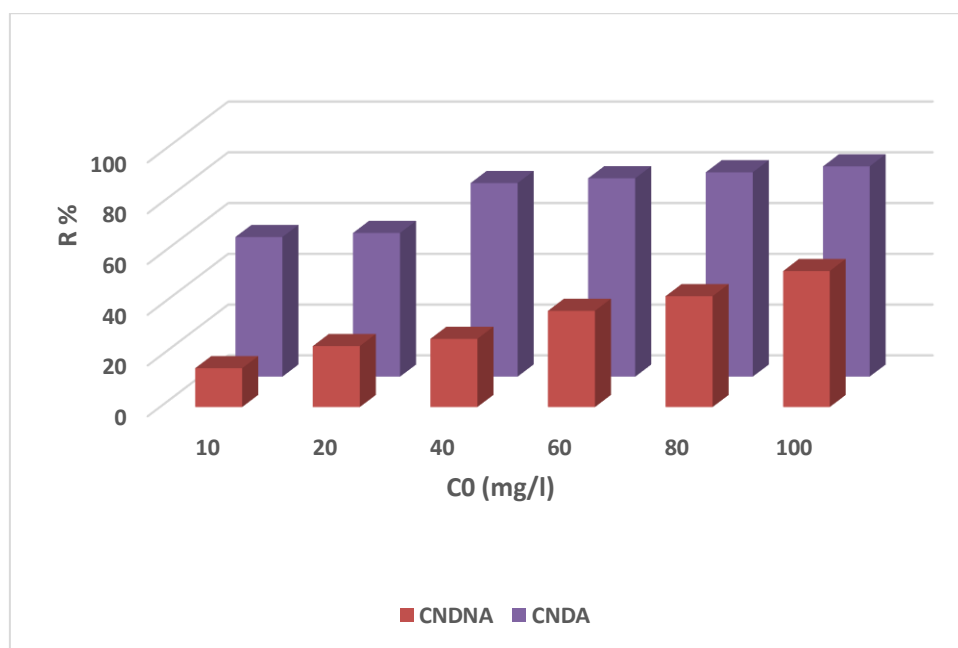


Figure II.8 : Effet de la teneur initiale en nitrates sur les rendements
D'élimination de ce polluant

Chapitre II : Le pouvoir adsorbant des charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes

D'après les résultats obtenus sur la (Figure **II.8**) le charbon activé atteint un taux de rétention de très important quel que soit la teneur initiale de nitrates. Ce charbon actif possède un pouvoir adsorbant meilleur que celui non actif ce qui confirme l'importance de l'activation par l'acide phosphorique.

II.3. Conclusion

L'élimination des nitrates sur solutions synthétiques est assez courte pour les deux adsorbants testés. Car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 90 minutes. La modélisation des isothermes d'adsorption dans les conditions opératoires optimale sa été faite selon les modèles de Langmuir et Freundlich. La modélisation des cinétiques d'adsorption par les différent modèles, l'équation d'Elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire et l'utilisation du le coefficient de régression on permit de déterminer le modèle le plus favorable. Il ressort de cette étude que ces charbons actifs sont des bons adsorbants.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les nitrates figurent parmi les nutriments nuisibles pour l'environnement lorsque leur teneur devient trop importante. Après les phosphates, ils sont considérés comme étant la deuxième cause d'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. Dans ce contexte, le travail présenté dans ce mémoire a eu pour objectif principale d'étudier l'élimination des nitrates par adsorption sur des charbons actifs et brut préparés à partir des noyaux de dattes variété (DEGLET NOUR), en étudiant l'effet de différents paramètres réactionnels sur le mécanisme d'adsorption.

Les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption. Les adsorbants que nous avons utilisés sont le charbon actif (CA) activé chimiquement par l'acide phosphorique H_3PO_4 concentré (85 %) et le charbon brut (CB).

Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. Les noyaux de la région de Biskra ont été utilisés comme précurseur pour préparer des charbons actifs.

Des résultats obtenus, il est évident que :

- Le charbon actif donne de meilleurs rendements et atteint 76.25%. ceci peut être attribué à une surface spécifique importante, une macroporosité et des fonctions de surface permettant la rétention des nitrates.
- L'équilibre de la cinétique d'adsorption de nitrate sur le CA a été atteint après 1heure 30 minutes de temps de contact.
- La rétention de nitrate augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif introduite avec une masse optimale 1g.
- L'adsorption des nitrates sur le charbon actif et brut est décrite par les deux modèles de Freundlich et de Langmuir d'une façon satisfaisante.
- L'adsorption du nitrates sur ces adsorbants obéit aux lois de Freundlich et de Langmuir avec une capacité maximale de 30.60 mg/g pour le charbon actif et 10.75% pour le brut qui préparé parles noyaux de dattes.
- Cette valeur montre que le charbon actif présente une bonne capacité d'adsorption du fait qu'il renferme un pourcentage de fraction poreuse plus importante.

- les résultats obtenus le isothermes de charbon actif sont de type L et capacité maximale d'adsorption de 30.60mg/g de CA.
- L'efficacité de dénitrification avec le CA est améliorée avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates et atteint des rendements satisfaisants.

Les résultats obtenus dans ce travail, ont montré que le charbon actif présente un pouvoir adsorbant important pour l'élimination des nitrates.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- **Abid A., Guirida B.,(2011)** , Étude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla.
- **Adam J. W. H., (1980)** Health aspects of nitrate in drinking-water and possible means of denitrification. *Water SA*, 6: 79.
- **Allen S J, Mckay G, Porter J F .,(2004)**, Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J Colloid Interface Sci* 280:322–333
- **Alouane H.,(2012)**,Évaluation des teneurs en nitrates dans les sols et dans les eaux captées et émergentes en zones a vocation agricole .
- **Amer M. W., Awwad, A. M., (2017)**.Removal of Zn(II), Cd(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Nano-Structured Kaolinite. *Asian. J. Chem.* 29, 965–969.
- **Bachagha T., (2010)**. Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique, mémoire de maîtrise en génie de l'environnement de l'université du Québec.
- **Banas D., &lata, J. C., (2006)**, Nitrates. The white paperpollutants habitatUniversité Paris-Sud ; Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution ; UMR 8079 - CNRS/ENGREF/Univ. Paris-Sud ; Bât 362 ; F-91405 Orsay Cedex France
- **Barani DJ., (2011)**, Préparation d'un charbon actif à partir d'un bitume routier issu du raffinage du pétrole par activation acide, Mémoire de magister, Université Larbi ben M'hidiOum el Bouaghi.
- **Belguedj M.,(2001)**. Caractéristiques des cultivars de dattes dans les palmeraies du SudEst Algérien, N° 11, INRAA. El-Harrach, Alger.
- **Besson B C., (2013)**, Étude cinétique et mécanistique en liquéfaction directe du charbon Impact des conditions opératoires et du solvant donneur d'hydrogène,Thèse du doctorat , L'Universite Claude Bernard lyon 1.
- **Blanchard G, Maunaye M and Martin G., (1984)** Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water. Res.* 18 1501-07.
- **Boparai H K, Meera J, Dennis MO., (2011)** Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nanozerovalent iron particles. *J Hazard Mater* 186:458–465.
- **Bougherara H., (2006)**. La biodégradation par culture mixte en réacteur batch. Thèse de Magister en chimie analytique et physique, option : Chimie de l'environnement ; Université Mentouri Constantine.

Références bibliographiques

- **Brown A M .,(2001)** A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a microsoft excel spreadsheet. *Comput Methods Programs Biomed* 65:191–200
- **Burton C., V. Jaouen et J. Martinez., (2006),** **Traitement** des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs, bureaux d'études et exploitants. Editions Quae.
- **Byrne C, Nagle D.C., (1997),** carbonized wood monoliths-characterization, *Carbon*, volume 35, p.267–273.
- **Cardot C., (1999),** « les traitements de l'eau » édition ellipses, p. 89-95
- **Casellas M., Dagot, C. et Baudi, M., (2002),** Stratégie d'élimination de l'azote d'un effluent urbain dans un réacteur discontinu séquentiel (SBR). *Revue des sciences de l'eau*
- **ÇeçenF, Aktas Ö., (2011),** Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment. John Wiley & Sons.
- **Charpiat D., Larpet J.P .,(1988).** *Biologie des eaux méthodes et techniques*. Ed. MASSON.
- **Chelchoume T., (2012/2013),** Préparation et utilisation des acides gras pour l'étude de leur adsorption sur les minéraux rentrant dans la composition du minerai de phosphate Algérien, diplôme de Magister en Chimie.
- **Cheremisinoff N, P., (1996).** *Biotechnology for waste and wastewater treatment*. New Jersey, USA: Noyes Publications.
- **Crini G, Badot P., (2010),** Sorption processes and pollution: conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. Presses Universitaires de FrancheComté, Besançon
- **Curie F., (2006),**Rétention de nitrates dans les zones humides riveraines : Rôle des facteurs hydrologiques, géomorphologiques et biogéochimiques. Approche multi échelle dans le bassin de la Seine. Thèse de doctorat, spécialité : Sciences de l'eau de l'université Paris VI.
- **Daifullah A. A. M .,GirgisB. S. Gad, H. M. H., (2004),**A study of the factors affecting the removal of humic acid by actived carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235, 1 -10,
- **De Larminat G.,(1987).** L'élimination des nitrates dans les eaux potables – principe et application industrielle- journée « Azote » organisée par Groupe Action Rég. Nord – Picardie, Arras, France,18 p.
- **Dechow F. J., (1989).** *Separation and purification techniques in biotechnology* (pp. 357-358). Park Ridge: Noyes Publications.

Références bibliographiques

- **Degremont E.G., (1996)**, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- **Dejardins R.,(1997)**, le traitement des eaux », 2eme édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
- **Deng L., Shi, Z., (2015)**. Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 637, 188–196.
- **Djebbar M .,(2014)**, Argile de Maghnia: purification et adsorption de polluants, thèse de doctorat en sciences, université d'Oran.
- **Djerbi M., (1994)**, Précis de phoeniculteurs. F.A.O.Rome:52-58.
- **DO D. D., (1998)**, Adsorption analysis: Equilibria and kinetics. Imperial College Press. doi:10.1016/j.carbpol.2013.07.033.
- **Egboka B. C. E., (1984)**, Nitrate contamination of shallow ground waters in Ontario, Canada. *Sci. Total Environ*, 35: 53.
- **Errais E., (2011)**, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement, université de Strasbourg.
- **Espiard E., (2002)**, Introduction à la transformation industrielle des fruits. Ed. Tech et Doc-Lavoisier,147-155.
- **Estanove P., (1990)**. Note technique : Valorisation de la datte. In Options méditerranéennes, série A, No 11. Systèmes agricoleoasiens. Ed. CIHEAM, pp301-318.
- **Firestone M. Firestone. R et Tiedje. J., (1979)**, Nitric oxide as an intermediate in denitrification: evidence from nitrogen-13 isotope exchange. *Biochemical and Biophysical research Communications*.
- **Freundlich H M F., (1906)**,Over the adsorption in solution. *Z PhysChem* 57A:385–470.
- **Gaudreau D., Mercier M., (1998)**. La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural, Module de santé environnementale de la direction de la santé publique de la montérégie, Régie régionale de la santé et des services sociaux -montérégie, Québec, 49p.
- **Gregg S.J., Sing K.S.W.,(1987)**. Adsorption, surface area and porosity academic. New York,Curhon Vol 25, No 1. pp. 59-6X.

Références bibliographiques

- **Guignard D., (1992)**, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- **Hamdaoui O, Naffrechoux. E., (2007)**, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II. Models with more than two parameters, J. Hazard. Mater. 147 401–411.
- **Hamdaoui O. Naffrechoux. E .,(2005)**. Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu (II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. Libanaise Science Journal, Vol. 6 (1) ,59-68 P.
- **Hammoua A, Belkhamza Y ,Nasri B.,(2014)**, Evaluation de la pollution azotée des eaux de consommation dans la région d'Adrar, Mémoire de Master, Université Ahmed Draia ADRAR, 2014.
- **Harkat S., (2010)**. Etudes des risques érosifs et vulnérabilité environnementale des eaux desurfaces du bassin versant de Cheliff. Mémoire de Magister Hydrologie. CUK.M. Ain Defla, Algérie, 176.
- **Hazourli S ,Ziati M , and Hazourli ., (2009)**. A Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue :-example of date stones. Physics Procedia, 2(3) :1039–1043.
- **Heathwaite A. L., (1993)**. Nitrogen cycling in surface waters and lakes. In T. P. Burt, A. L. Heathwaite et S. T. Trudgill (Eds.). Nitrate: Processes, patterns and management. Wiley J. & sons, Chichester, England, 99-140
- **Hemati M .,(2009)**, notes de cours de l'adsorption industrielle.
- **Ho .Y.S, Mckay .G., (1998)**, Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans IChemE, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.
- **Jassim SA. A., Naji M.A., (2007)**, In vitro Evaluation of the Antiviral Activity of an Extract of Date Palm (Phoenix dactylifera L.) Pits on a Pseudomonas Phage. General Authority for Health Services for the Emirate of Abu Dhabi,
- **Kargi F., Dinçer. R .,(2000)**, Kinetics of sequential nitrification and denitrification processes. Enzyme and Microbial Technology 27.
- **Keller J. U., Staudt R., (2005)**, Gas adsorption equilibria, Experimental Methods and Adsorptive Isotherms. Springer science + Business Media, Inc, Boston, United States of America.
- **Koparal A. Savas, et Ögütveren., (2002)**, «Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation». Journal of Hazardous Materials, vol. 89, no1.

Références bibliographiques

- **Krou N. J., (2010)**, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ;
- **Kumar KV, Sivanesan S., (2006)**, Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: comparison of linear and nonlinear method. *J Hazard Mater* B129:147–150
- **Kyzas G Z., LazaridisN.K., Mitropoulos A.Ch .,(2012)**.Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 189 148-159.
- **L'hirondel J., L'hirondel J-L.,(1996)** Les nitrates et l'homme, le mythe de leurtoxicité, les Editions de l'institut de l'environnement, 142 p.
- **LagergrenS .,(1898)**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetensk. Handl.* 24 1-39
- **Langmuir I., (1916)**, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J Am ChemSoc* 38(11):2221–2295
- **Laouamer W.,(2016/2017)**, Fabrication et application de charbon actif à partir des noyaux de dattes: activation avec l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium, mémoire de master, Université Med Khider Biskra.
- **MalkiY., (2018)**, Etude du pouvoir adsorbant de la Goethite pour éliminer les Phosphates.
- **Mammeri L., (2007)**. Etude de la réaction de dénitrification par l'utilisation du succinate de sodium comme source de carbone, Thèse du magister en Chimie Analytique, Physique et Environnement, option Chimie de l'environnement ; université Mentouri Constantine.
- **Manole C.C., (2007)**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse
- **Masel R I., (1996)**, Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, New York: Wiley Interscience, 818.
- **Maurel A., (2009)** ,Osmose inverse et ultrafiltration, considérations théoriques. *Techniques de l'ingénieur.* J 2 790.
- **McLintock I., (1967)**. The Elovich equation in chemisorption kinetics. *Nature.* 216, pp.1204-05.
- **Messaoudene H et Rekibi.S.,(2015)**. Adsorption du phénol et du benzène sur charbons activés issu du bois de chênezeen et du grignon d'olives, Mémoire master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.
- **Metcalfet E ., (2003)**, Wastewater Engineering. McGraw-Hill, New-York.

Références bibliographiques

- **Mishra P.C., Patel R.K ., (2009).** Use of agricultural waste for the removal of nitrate nitrogen from aqueous medium, *J. Environ. Manag.*, Vol.90, 519-522.
- **Mouchet P.,(2000)** « Traitement des eaux avant utilisation. Substances dissoutes », technique de l'ingénieur, p 1171
- **Moulay-Rachid BABAA.,(2004),** Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les monotubes de carbone mono -et multi parois ,Thèse de doctorat en physiques et chimie de la matière et des matériaux,universitéHenir Poincaré-Nancy-I .
- **Najah W .,(2009),** Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Thèse de doctorat en chimie, option chimie Catalytique et chimie physique délivrée par l'université de Claude Bernard LYON I.
- **NiaziL .,Lashanizadegan, A., Shariffard, H., (2018).** Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 185, 554561. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.026
- **Ould Ali Hassina., (2004),** Elimination biologiques des nitrates sur un lit d'anneaux de rasching ; mémoire de fin d'étude d'ingénieur d'état en génie de l'environnement ; école nationale polytechnique d'Alger.
- **Petit N.,(2007)**Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat, Université de Rennes 1
- **Puri C, Sumana G., (2018),**Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonitenanocomposite. *Appl Clay Sci* 166:102–112
- **Ramesh A., Lee D.J., Wong J.W.C., (2005),** Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *Colloid and interface science*, 291(2) :588–592,
- **Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraju N., (2013),** Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 629-641.
- **Ratel M.-O., (2002),** Rapport sur l'élimination des nitrates des eaux potables. Ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche et des affaires rurales, version N°2, Document Technique FNDAE & SNIDE.

Références bibliographiques

- **Ratel M-O., Debrieu C., (2002).** Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique, FNDAE, hors série n°4.
- **Rejsek F., (2002).** Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine.
- **Rouquerol J., rouquerol F., Llewellyn P., mauring., sing K.sw.,(2013)** adsorption by powders and porus solids.
- **Rouse J. D., Bishop C. A., Struger J., (1999).** Nitrogen pollution: An assessment of its threat to amphibian survival. Environ. HealthPerspect., 107, 799-803.Rouse et al., 1999). Source: <http://lamaisondalzaz.wordpress.com/2009/09/01/>
- **Sahli M.A.M., Annouar S., Mountadar M., Soufiane A., Elmidaoui A., (2008).** Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electro dialysis, Desalination, Vol.227, 327-333.
- **Santé Canada ,(1992),** Le nitrate et le nitrite. Recommandation pour la qualité de l'eau potable au Canada. www.hesc.gc.ca/catalogue/dpcpubs/repcoc» appui Nitrate .pdf. Consulté en Mai 2002.
- **Santé Canada.,(1995) Le profil des contaminants.** [En ligne] disponible sur : http://www.hc-sc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc_pubs/98dhm211/profils_con.pdf (octobre 2003).
- **Schwartzbrod J et Martin G., (1985),** Les micro-organismes, agents biogéochimiques, In : Point sur l'épuration et le traitement des effluents (Martin G. Coordon.), Tec. & Doc. Lavoisier Ed., Paris, France, Vol.2-1, pp. 1-45.
- **Sedira N ,(2013),** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de magister , Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.
- **Sedira N.,(2013),** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras
- **Seghairi N., (1998),** Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur la bentonite, Thèse de Magister en Hydraulique, Université de Biskra.
- **Sun L.M. et Meunier F. , (2007),** Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur. J 2 730.
- **Sun L.M., Meunier. F., (2003),** Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.

Références bibliographiques

- **Tardat-Henry M., & Beaudry, J., (1984).** Chimie des eaux, Ed. Le Griffon d'argile. INC, Québec.
- **Tran HN, You SJ, Hosseini-Bandegharai A, Chao HP .,(2017),** Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water Res* 120:88–116
- **Vunain E.; Kenneth, D.; Biswick, T., (2017).** Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies, *Appl. Water. Sci.* 7, 4301–4319.
- **Wang Y, Gao B.Y, Yue W.W, Yue Q.Y., (2007).** Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A* 308, pp. 1–5.
- **Weber W J, McGinley R. M, Katz L. E., (1991),** Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *J. Water. Research.*, 25, 499-528
- **Weber W. J., Morris J.C., (1963).** Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit.Eng.Div.Am.Soc. Civ. Eng.* 89(2):31–60. <https://doi.org/10.1061/jsedai.0000430>
- **Weber W.J.,Vanvliet B.M.,(1980),** In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- **Wehbe N., (2008).** Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Mémoire de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1, France.
- **Yadav D., Kapur M., Kumar P., Mondal M.K., (2015),** Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*, N° 94, pp.402-409, doi:10.1016/j.psep.2014.09.005
- **Yahiaoui N., (2012),** Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de TiziOuzou,
- **Yakout S. M., Sharaf El-Deen, G., (2016).** Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1155–S1162. doi:10.1016/j.arabjc.2011.12.002
- **Youcef L.,(2020)** Cours 1 ère année Master (HU):Traitement et dessalement des eaux