

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

**Élimination de l'ammonium sur un charbon
préparé par les noyaux de dattes sur solutions
synthétiques**

Nom et Prénom de l'étudiant :
Dekhili Meriem

Encadreur: Seghairi Nora

Promotion: Juin 2022

Remerciements

En premier lieu, nous remercions «ALLAH» le tout puissant
de nous avoir accordés le courage, la santé et la volonté
Afin de réaliser notre travail.

Je tiens à exprimer nos plus profonds et sincères
remerciements à notre encadreur « **Pr. Seghairi Nora**»,
pour ses conseils éclairés et ses remarques très pertinentes
et sa responsabilité qui m'a guidés très efficacement
le long de ce travail

Mes remerciements vont également aux membres du jury
pour avoir accepté de juger ce travail.

Sans oublier de remercier les personnels de laboratoire
d'hydraulique et laboratoire de recherche génie civil et
hydraulique

J'adresse mes vifs remerciements à Tous les personnels
techniques et administratifs de l'université de Biskra,
Faculté des sciences et technologie, département
de génie civil et hydraulique.

Merci...

اهداء

أهدي هذه الأطروحة

لمن لهم الفضل في ذلك الي من اوصاني الرحمن بها الي من جنة الله تحت
قدميها أمي الغالية

الي الذي اوصاني الله به برأ واحساناً الذي احنى ظهره التعب في سبيل وصولي
لهذه المرحلة

الي من أظهروا لي ماهو أحلى من الحياة اخوتي " بدر الدين , عبد الحق , فارس,
محمد لمين, توفيق "

الي ينبوع الصبر والتفاؤل والامل سندي الي من كانت ملاذي وملجئي أختي
غاليتي " نور الهدى "

الي من كان عوناً لي أخي قبل أن يكون زوج أختي " تلي عبد المطيع "

زهراتي وفلذات كبدي أبناء أختي " محمد مطيع, أحمد دانيال "

صديقات العمر رفيقات الدرب أخواتي " صبرينة, نسيمة, فاطمة "

الي رفيقات المشوار اللاتي قاسمنني لحظاته أسماء, عفاف, أميمة, هاجر

Résumé

L'ion ammonium, NH_4^+ , est la forme réduite de l'azote. Il provient principalement de la décomposition des protéines naturelles contenues dans le phytoplancton et les micro-organismes. Il peut être aussi issu de l'apport d'effluents urbains épurés, de rejets industriels ou agricoles. La problématique de la pollution des eaux par ces espèces azotées est devenue récurrente au cours des dernières décennies. 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. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets (noyaux de dattes). L'objectif de notre travail est d'éliminer l'ammonium par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les noyaux de dattes. Le temps d'équilibre étant 120 minutes dans tous les essais, au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination de l'ammonium pour CNDA est supérieur à celui obtenu par CNDNA. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 78.3 % et 82.7% respectivement pour CNDNA et CNDA. L'étude comparative des différents paramètres obtenus des modèles cinétiques et isothermes d'adsorption a permis de conclure que les charbons actifs issus des noyaux de dattes sont des bons adsorbants et ces résultats sont intéressants et nous incitent à tester d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les eaux.

Mots clés : Adsorption, ammonium, noyaux de dattes, activation, cinétiques, isothermes.

Abstract :

The ammonium ion, NH_4^+ , is the reduced form of nitrogen. It comes mainly from the breakdown of natural proteins contained in phytoplankton and microorganisms. It can also come from the contribution of purified urban effluents, industrial or agricultural discharges. The problem of water pollution by these nitrogenous species has become recurrent in recent decades. the use of activated carbon has remained for a long time and to this day the most efficient adsorbent thanks 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. It is therefore important to recover such waste (date kernels). The objective of our work is to eliminate ammonium by adsorption on a support obtained from natural by-products namely date kernels. The equilibrium time being 120 minutes in all tests, at equilibrium time we can notice that the ammonium removal yield for CNDA is higher than that obtained by CNDNA. The maximum adsorption is reached with a percentage of the order of 78.3% and 82.7% respectively for CNDNA and CNDA. The comparative study of the different parameters obtained from kinetic and isothermal models of adsorption has led to the conclusion that activated carbons from date cores are good adsorbents and these results are interesting and encourage us to test other chemical elements likely to contaminate water.

Keywords: Adsorption, ammonium, date nuclei, activation, kinetics, isotherms.

الملخص:

الأمونيوم ، هو الشكل المرجع للنيتروجين. وهو مشتق بشكل أساسي من تحلل البروتينات الطبيعية الموجودة في العوالق النباتية والكائنات الحية الدقيقة. كما يمكن استخلاصه من إمدادات النفايات السائلة الحضرية المنقاة أو التصريفات الصناعية أو الزراعية. أصبحت مشكلة تلوث المياه من هذه الأنواع المحتوية على النيتروجين متكررة في العقود الأخيرة. وظل استخدام الكربون المنشط لفترة طويلة، وهو حتى الآن أكثر أنواع الامتزاز كفاءة بفضل قدرته العالية على الامتزاز، ويرجع ذلك أساسا إلى مساحته الكبيرة المحددة، ولكن تكلفته تجهيزه مرتفعة، مما يجعله غير تنافسي اقتصاديا. وبالتالي، من المهم تمييز هذه (نوى التمر). يهدف عملنا لإزالة الأمونيوم عن طريق الامتزاز على وسط أو مادة فحم منشط يتم الحصول عليه من المنتجات الثانوية الطبيعية، أي نوى التمر. زمن التوازن هو 120 دقيقة في جميع التجارب، في زمن التوازن يمكننا أن نرى أن فعالية مردود إزالة الأمونيوم للكربون المنشط أكبر من تلك التي حصل عليها الكربون الغير المنشط يتم الوصول إلى الحد الأقصى للامتزاز بنسبة 78.3% و 82.7%. على التوالي للكربون الغير المنشط والكربون المنشط. أدت الدراسة المقارنة للمعايير المختلفة التي تم الحصول عليها من نماذج الامتزاز الحركي والإيزوحراري إلى استنتاج أن الفحم النشط من نوى التمر هي ممتازات جيدة وهذه النتائج مثيرة للاهتمام وتشجعنا على اختبار العناصر الكيميائية الأخرى التي قد تلوث المياه.

الكلمات الرئيسية: الأمونيوم، الامتزاز ، نوى التمر، الفحم المنشط، الحركية، متساوي الحرارة.

Sommaire

Remerciements		
Dédicace		
Liste de figure		
Liste des tableaux		
Introduction générale		01
Partie bibliographique		
Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement		
I.1	Introduction	03
I.2	Origines de l'azote	03
I.3	Cycle de l'azote	04
I.4	L'azote ammoniacal (l'ammonium)	06
I.4.1	Définition de l'ammonium	06
I.4.2	Propriétés physico-chimiques de l'ammonium	07
I.5	Les domaines d'applications	08
I.6	Impact de l'ammonium sur la santé et sur l'environnement	09
I.6.1	Impact sur la santé	09
I.6.2	Impact sur l'environnement	09
I.7	Traitement de l'ammonium présent dans les eaux	10
I.7.1	Traitement biologique pour l'azote ammoniacal	10
I.7.2	Traitement physico-chimique pour l'azote ammoniacal	10
I.7.3	Traitements centralisés	11
I.8	Conclusion	12
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et sur les différents adsorbants		
II.1	Introduction	13
II.2	Le phénomène d'adsorption	13
II.2.1	Définition	14
II.2.2	Les différents types d'adsorption	14
II.3	Description du phénomène d'adsorption	17
II.4	Les isothermes d'adsorption	17
II.4.1	Classification des isothermes d'adsorption	17
II.4.2	Les modèles des isothermes d'adsorption	19
II.5	Cinétique d'adsorption	21
II.5.1	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	22
II.5.2	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	22
II.5.3	Modèle de diffusion intra particulaire	23

II.6	Paramètres influençant l'adsorption	23
II.6.1	La température	23
II.6.2	Facteurs caractérisant l'adsorbat	23
II.6.3	Facteurs caractérisant l'adsorbant	24
II.7	Généralités sur les adsorbants	24
II.7.1	Le charbon actif	25
II.7.2	Les adsorbants minéraux	26
II.7.3	Les bio-adsorbants (les noyaux de dattes ND)	27
II.8	Conclusion	29
Partie Expérimentale		
Chapitre I : Méthodes et matériels		
I.1	Introduction	30
I.2	Les étapes de préparation de charbons actifs	30
I.2.1	La collecte des noyaux de dattes (variété Deglet-nour)	30
I.2.2	Prétraitement des noyaux des dattes	31
I.3	Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés	33
I.4	Méthode de dosage de l'ammonium	34
I.4.1	Les réactifs utilisés pour le dosage d'ammonium	34
I.4.2	Appareillage	35
I.4.3	Établissement de la courbe d'étalonnage d'ammonium	36
I.5	Description des essais d'adsorption	37
I.6	Les cinétiques d'adsorption	37
I.7	Les rendements d'élimination l'ammonium	38
I.8	Conclusion	38
Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes		
II.1	Introduction	39
II.2	L'effet du temps de contact	39
II.2.1	Les cinétiques d'adsorption (Modèle de diffusion intra-particulaire)	41
II.3	Effet de la dose du charbon	42
II.4	Effet de la concentration initiale en ammonium	42
II.5	Isothermes d'adsorption	43
II.6	Conclusion	47
Conclusion générale		48
Références bibliographiques		

Liste des figures

Partie bibliographique

N°	Figure	page
Figure I.1	Le cycle de l'azote	05
Figure I.2	Les principales étapes du cycle de l'azote	05
Figure I.3	Structure de l'ion ammonium	06
Figure II.1	Schéma représentant le phénomène d'adsorption	14
Figure II.2	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	15
Figure II. 3	Schéma de l'adsorption physique	16
Figure II.4	Les isothermes d'adsorption en phase liquide	18
Figure II.5	Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif	21
Figure II.6	Le charbon actif en poudre et en grain	25
Figure II.7	Morphologie et anatomie du noyau de datte	27

Deuxième partie : Étude expérimentale

N°	Figure	page
Figure I.1	La collecte des dattes et les noyaux	30
Figure I.2	Les étapes de la préparation du charbon brut issu des noyaux de dattes	31
Figure I.3	L'activation du charbon préparé à partir des noyaux de dattes	32
Figure I.4	La carbonisation du charbon après l'activation	33
Figure I.5	Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés	33
Figure I.6	Préparation des solutions mère et filles	35
Figure I.7	Spectrophotomètre UV- Visible	35
Figure I.8	Le spectre de l'ammonium à $\lambda = 659$ nm	36
Figure I.9	Courbe d'étalonnage de l'ammonium	37
Figure I.10	Le dispositif d'adsorption	37
Figure II. 1	Évolution du rendement d'élimination de l'ammonium sur les deux adsorbants en fonction du temps d'agitation ($C_0 = 10$ mg/l) ; $m = 0.5$ mg)	39
Figure II.2	Évolution de la quantité d'adsorption de l'ammonium en fonction du temps	40
Figure II.3	Linéarisation du modèle intra particulaire de l'adsorption de l'ammonium sur	41

	deux charbons (CNDNA et CNDA)	
Figure II.4	Influence de la masse du charbon actif issu de noyaux de dattes sur L'adsorption de l'ammonium	42
Figure II.5	Effet de la teneur initiale en ammonium sur les rendements D'élimination de c polluant.	43
Figure II.6	Isothermes de Freundlich et de Langmuir de l'ammonium sur Le charbon non actif (CNDNA)	44
Figure II.7	Isothermes de Freundlich et de Langmuir de l'ammonium sur Le charbon actif (CNDA)	45

Liste des Tableaux

Partie bibliographique

N°	Tableau	page
Tableau I.1	Principales origines des (NO ₂ -), (NO ₃ -), (NH ₄ ⁺) dans l'environnement	03
Tableau II.2	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	16

Deuxième partie : Étude expérimentale

N°	Tableau	page
Tableau I.1	Établissement de la courbe d'étalonnage de l'ammonium	36
Tableau II.2	Évolution de la quantité d'adsorption de l'ammonium en fonction du temps sur les deux adsorbants issus des noyaux de dattes	40
Tableau II.3	Les paramètres des isothermes de Freundlich et de Langmuir	46

Introduction générale

Introduction générale

Les nutriments azotés sont des polluants importants et sont impliqués dans l'eutrophisation des eaux de surface qui se caractérise par l'abondance des plantes aquatiques, la croissance accrue des algues conduisant à l'épuisement de l'oxygène dissout et donc la mort des espèces aquatiques. L'azote est un élément majeur de la planète terre. Il est présent dans tous les compartiments: roche, sol, atmosphère, eau et dans les êtres vivants. Il est donc primordial de connaître son cycle pour mieux appréhender ses transferts dans les différents compartiments à l'échelle de l'écosystème et à celle de la terre. Les nutriments azotés existent principalement sous la forme d'ammonium et de nitrate (*Mengel et Kirby, 2000*).

L'ion ammonium, NH_4^+ , est la forme réduite de l'azote. Il provient principalement de la décomposition des protéines naturelles contenues dans le phytoplancton et les micro-organismes. Il peut être aussi issu de l'apport d'effluents urbains épurés, de rejets industriels ou agricoles (*Meybeck, 1989*). La problématique de la pollution des eaux par ces espèces azotées est devenue récurrente au cours des dernières décennies.

Parmi les procédés de traitement d'élimination de ces nutriments, l'adsorption est jugée prometteuse car elle est une opération simple et économique entraînant une diminution de la production des boues en plus de permettre la récupération et la valorisation des ions ammonium de même que la régénération de l'adsorbant. 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.

Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles tels que, les déchets de grignons d'olives et les noyaux de dattes. Ces derniers montrent également une large gamme de propriétés intéressantes leurs confèrent une possibilité d'utilisation dans différents domaines (*Al-Turki, 2008*). Des quantités importantes de noyaux de datte sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets (*Bandosz, 2006 ; Sana, 2015*). Elaborer des charbons à partir des déchets agricoles permet d'une part de les éliminer et d'autre part d'optimiser le rendement et les coûts de production des exploitations.

Introduction générale

L'objectif de notre travail est d'éliminer l'ammonium par adsorption sur un support obtenu à partir des sous-produits naturels à savoir les noyaux de dattes. Le principe de notre choix repose surtout sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné. Ainsi, le plan de ce mémoire sera présenté en quatre chapitres comme suit :

- **Le premier chapitre** sera consacré à la présentation des caractéristiques physico-chimiques et des effets de l'ammonium sur la santé et sur l'environnement.
- **Le deuxième chapitre** sera dédié à la théorie de l'adsorption et des modèles utilisés pour comprendre le processus. Un aperçu sera également donné sur l'utilisation des noyaux de dattes pour le traitement l'ammonium en solutions aqueuses.
- Dans **le premier chapitre de la partie expérimentale**, nous présentons le mode opératoire et les conditions de travail.
- Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont aussi présentés dans le troisième et **dernier chapitre**.

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

I.1.Introduction

L'azote est un élément majeur de la planète Terre. Il est présent dans tous les compartiments: roche, sol, atmosphère, eau et dans les êtres vivants. Il est donc primordial de connaître son cycle pour mieux appréhender ses transferts dans les différents compartiments à l'échelle de l'écosystème et à celle de la Terre. Le cycle de l'azote intègre les diverses formes d'azote du sol et de l'atmosphère, et toutes les transformations entre ces différentes formes. La majeure partie de l'azote atmosphérique que l'on retrouve dans les organismes supérieurs est due à la fixation biologique bactérienne. Elle représente environ 60 % de l'azote total. Le rayonnement ultraviolet et la foudre contribuent pour 15 %. Le reste provient de l'industrie des engrais (*Mengel et Kirby, 2000*).

Dans ce chapitre, nous présentons une généralité sur les propriétés physico-chimiques de l'azote ammoniacal et positionnons les problèmes et l'impact de ce polluant sur l'environnement et sur la santé humaine ainsi qu'on indique les procédés de son traitement.

I.2. Origines de l'azote

Environ 98% de l'azote sur terre se trouve dans la partie solide de la terre : les roches, les sols et les sédiments. Le reste se déplace dans un cycle dynamique impliquant l'atmosphère, l'hydrosphère (les océans, les mers, les lacs et les cours d'eau) et la biosphère (*Loiseau et Decau.,1995*). L'azote dans l'atmosphère existe principalement sous forme d'azote moléculaire (N₂), qui constitue à lui seul 78% des gaz de l'atmosphère. Le reste est sous forme de traces (ammoniac gazeux, protoxyde d'azote, acide nitrique et, particules de nitrate, et l'azote organique). L'augmentation des teneurs des composés azotés traduit une pollution de la ressource liée aux activités humaines (Tableau I.1).

Tableau I.1: Principales origines des (NO₂⁻), (NO₃⁻), (NH₄⁺) dans l'environnement (*Ratel, 2002*)

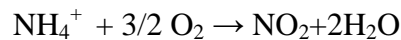
Eaux	Composés azotés Concernés	Type de pollution	Source de pollution
Eaux superficielles des rivières, canaux, lacs, étangs	Ammonium -Ammoniaque dissous -Azote organique	Ponctuelle	-Rejets industriels et domestiques -Rejets d'effluents d'élevage
	- Nitrates - Nitrites	Ponctuelle et diffuse	-« Fuites » des Zones industrielles et habitées -Activités agricoles
Eaux souterraines		Diffuse	- « Fuites » des zones industrielles et habitées -Activités agricoles intensives -Même source que ci-dessus -Rejets industriels, domestiques de l'agriculture ou des élevages
		Macroponctuelle ou Macrodiffuse	

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

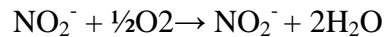
Les composés atmosphériques d'azote rejoignent les sols et les eaux par des dépôts humides et secs. Au cours du cycle de l'azote, les molécules sont transformées à travers de nombreux processus biogéochimiques, pour la plupart de type redox. Dans l'hydrosphère, l'azote existe sous forme organique ou inorganique soluble (*Pansu et al, 2010*). 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 (*Bougherara, 2012*).

I.3. Cycle de l'azote

L'élément azote existe principalement sous forme ionique (ammonium NH_4^+ , nitrite NO_2^- et nitrate NO_3^-) ainsi que sous forme gazeuse (N_2). L'origine de ces polluants est par ordre décroissant : l'utilisation massive des engrais, le développement industriel et le rejet des eaux résiduaires urbaines. Nos eaux usées contiennent de l'azote organique et de l'azote ammoniacal. L'azote organique est un élément constituant des cellules vivantes : végétales ou animales. L'azote ammoniacal NH_4^+ provient de la décomposition de l'azote organique par les bactéries et des rejets directs des êtres vivants (urines, excréments). Les nitrites NO_2^- proviennent de la dégradation de la matière organique et de l'oxydation de l'azote ammoniacal :



Les nitrates NO_3^- sont le résultat final de l'oxydation de l'azote ammoniacal :



Les ions NH_4^+ et NO_2^- sont très toxiques pour la faune aquatique et posent des problèmes pour la santé publique. Ils induisent une prolifération bactérienne dans les eaux. Par contre, les nitrates NO_3^- sont la principale source d'inquiétude. Ces ions se transforment en milieu acide faible en ions nitrites qui sont toxiques pour l'organisme humain. Les nitrates constituent aussi un agent fertilisant susceptible de favoriser le développement excessif des algues dans le milieu aquatique. L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il est indispensable à la vie de l'homme. Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (figures I.1 et I.2).

- a) La fixation correspond au passage de l'azote atmosphérique (N_2) en azote combiné sous l'action de certains organismes.
- b) L'assimilation est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- c) L'ammonification est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organiques.

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

- d) La nitrification est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.
- e) La dénitrification est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes (*Mariotti, 1982*).

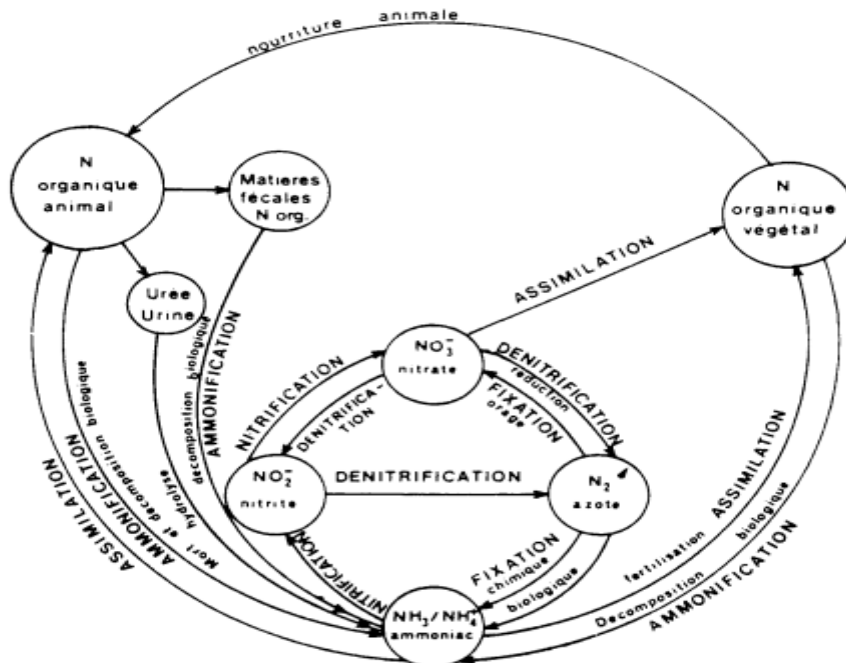


Figure I.1 : Le cycle de l'azote (*Mariotti, 1982*)

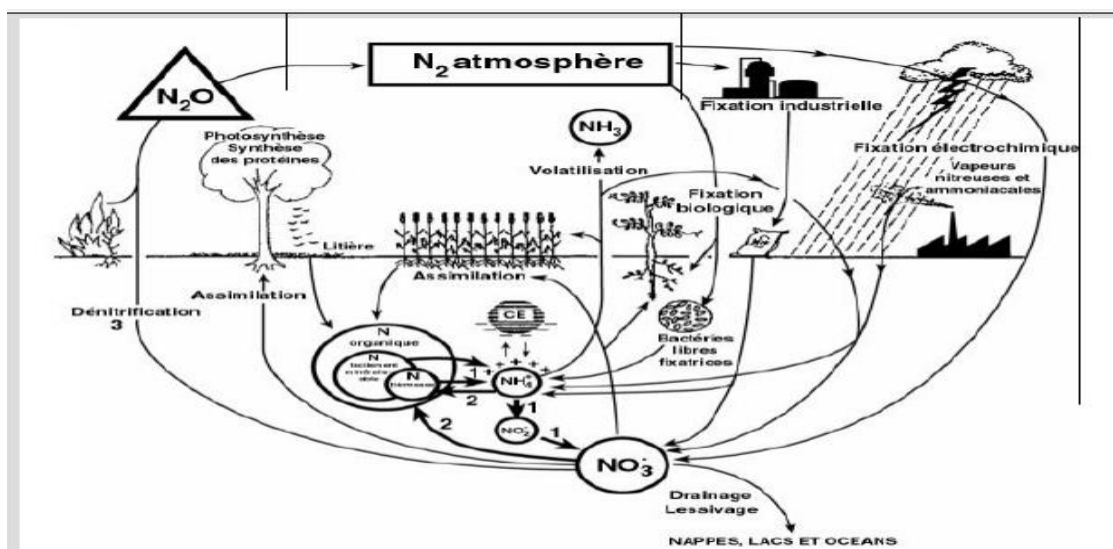


Figure I.2 : Les principales étapes du cycle de l'azote (*Mariotti, 1982*)

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

I.4. L'azote ammoniacal (l'ammonium)

I.4.1. Définition de l'ammonium

L'ammoniaque constitue un des maillons du cycle de l'azote. Dans son état primitif, l'ammoniac (NH_3) est un gaz soluble dans l'eau, mais, suivant les conditions de pH, il se transforme soit en un composé non combiné, soit sous forme ionisée (NH_4^+) (*Rejesk, 2002*). Les réactions réversibles avec l'eau sont fonction également de la température et sont les suivantes :



L'ion ammonium, NH_4^+ , est la forme réduite de l'azote. Il provient principalement de la décomposition des protéines naturelles contenues dans le phytoplancton et les micro-organismes. Il peut être aussi issu de l'apport d'effluents urbains épurés, de rejets industriels ou agricoles (*Meybeck, 1989*). Il se trouve dans les eaux naturelles à des concentrations qui peuvent varier de 0,1 à plus de 10 mg/l. (*Memotec n° 11*). L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion poly atomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation poly atomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniac (NH_3) ; Il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniac ionisée (figure I.3).

https://www.aquaportail.com/definition-2971-ammonium.html#les_utilisations

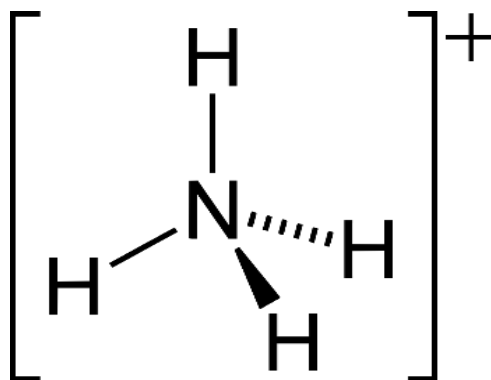


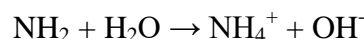
Figure I.3: Structure de l'ion ammonium

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

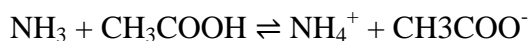
I.4.2. propriétés physico-chimiques de l'ammonium

a) Solubilité et poids moléculaire

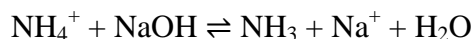
L'ion ammonium a un poids moléculaire de 18, 039 g / mol et une solubilité de 10,2 / ml d'eau (*National Centre for Biotechnology Information, 2017*). Lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'eau, l'ion ammonium se forme en fonction de la réaction:



Cela augmente la concentration en hydroxyle dans le milieu en augmentant le pH de la solution (*Royal Society of Chemistry, 2015*). L'ion ammonium a un pKb de 9,25. Cela signifie qu'à un pH supérieur à cette valeur, le comportement sera acide et qu'à un pH plus faible, il aura un comportement de base. Par exemple, lors de la dissolution de l'ammoniac dans l'acide acétique (pKa = 4,76), la paire d'électrons libres de l'azote prend un proton du milieu augmentant la concentration des ions hydroxyde selon l'équation.



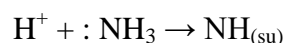
Cependant, en présence d'une base forte, telle que l'hydroxyde de sodium (pKa = 14,93), l'ion ammonium donne un proton au milieu en fonction de la réaction.



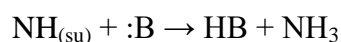
<https://www.lenntech.fr/francais/ammonium-environnement.htm>

b) Chimie de l'ammonium

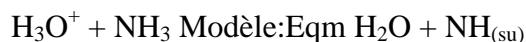
L'ion ammonium est généré par la réaction de l'ammoniaque (une base faible) avec un acide de Brønsted (donneurs de protons) :



La paire libre d'électrons de l'atome d'azote (N) dans l'ammoniac est représentée comme une paire de points. Cette paire d'électrons forme la liaison collective (H^+). L'ion ammonium est un acide conjugué relativement fort, qui réagit avec les bases de Brønsted pour revenir à l'état de molécule d'ammoniac non chargé.



Lorsque l'ammoniac est dissous dans de l'eau, une quantité importante de celui-ci réagit avec l'ion hydronium de l'eau pour donner des ions ammonium :



Le taux d'ammoniac converti en ion ammonium dépend du pH de la solution. Si le pH est bas (c'est à dire il y a une forte concentration en ions hydronium), les changements s'équilibrent en produisant une plus grande conversion d'ammoniac (par protonation) en ions ammonium.

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

Si au contraire le pH est élevé (la concentration en ions hydronium est faible), l'équilibre est obtenu avec captage de protons de l'ion ammonium par les ions hydroxyde, générant de l'ammoniac. La formation de composés d'ammonium peut également se produire en phase vapeur, par exemple, lorsque la vapeur d'ammoniac entre en contact avec la vapeur de chlorure d'hydrogène (HCl) un nuage blanc de forme de chlorure d'ammonium qui se déposera éventuellement en une fine couche blanche sur les surfaces.

Les cations ammonium ressemblent à des ions de métal alcalin tels que ceux du sodium, Na^+ , ou du potassium, K^+ , et peuvent être trouvée dans des sels comme le bicarbonate d'ammonium, chlorure d'ammonium ou nitrate d'ammonium. La plupart des sels d'ammonium simples sont très solubles dans l'eau. Ces ions ammoniums ont une grande importance en chimie car :

- Ils sont des porteurs de charge positives à l'intérieur de molécules organiques et sont utiles dans des applications comme les résines échangeuses d'ions.
- Le sulfate d'ammonium est un des engrais chimiques qui ont permis l'agriculture industrielle.
- Les ions ammonium peuvent se dissoudre dans le mercure pour former un amalgame amalgame. En pratique, on peut en fabriquer par l'électrolyse d'une solution d'ammonium avec une électrode de mercure. Mais cet amalgame se décompose spontanément pour donner de l'ammoniac et de l'hydrogène.

https://www.aquaportail.com/definition-2971-ammonium.html#les_utilisations

I.5. Les domaines d'applications

Les sels d'ammonium sont les composés les plus importants de l'industrie des produits chimiques inorganiques. Ils sont produits à l'échelle du mégatonne et sont principalement utilisés comme engrais et, dans une moindre mesure, également dans les piles sèches et les colorants. Le sel d'ammonium de l'acide Thio glycolique est utilisé comme agent réducteur dans perm. Le sel d'ammonium de l'acide Thio lactique est un autre exemple de chimie organique et est également utilisé dans le commerce de la coiffure. Pour tester (échantillon) une substance à base d'ammonium mélangée avec un peu de soude caustique ou d'hydroxyde de Sodium. L'ammoniac libéré au cours du processus peut soit être senti, soit être détecté au moyen de la décoloration basique d'une bandelette réactive à pH humide sur le mélange réactionnel (compatibilité croisée).

<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Ammonium.html>

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

I.6. Impact de l'ammonium sur la santé et sur l'environnement

La présence excessive d'ammonium pourrait nuire écosystèmes naturels (*Tang et al.2019*). L'ammonium est libéré dans l'environnement à partir de sources municipales et industrielles (*Glavan & Pintar2010*). L'ammonium dans l'eau traduit habituellement un processus de dégradation incomplet de la matière organique. L'ammonium provient de la réaction de minéraux contenant du fer avec des nitrates. C'est donc un excellent indicateur de la pollution de l'eau par des rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industriel. Les normes de l'UE autorisent 0.5mg/L d'ammonium dans l'eau potable. On peut ainsi se demander quels ont les impacts de cette substance sur la santé et sur l'environnement.

<https://www.thpanorama.com/blog/ciencia/ion-amonio-nh4-frmula-propiedades-y-usos.html>

I.6.1 .Impact sur la santé

NH_4^+ n'est pas très toxique. Ces effets directs sur la santé sont encore assez méconnus. L'ammonium est le plus fréquemment rencontré sous forme de chlorure d'ammonium. Cette substance n'est pas réellement dangereuse pour la santé. Néanmoins son inhalation peut provoquer des toux, son contact avec la peau ou les yeux des rougeurs, son ingestion des nausées, des maux de gorge, des vomissements. Aussi en cas d'inhalation il est préférable de rester à l'air frais au repos et de consulter un médecin.

En cas de contact avec la peau ou les yeux il faut rincer abondamment avec de l'eau. En cas d'inhalation il faut boire de l'eau abondamment et consulter un médecin.

<https://www.thpanorama.com/blog/ciencia/ion-amonio-nh4-frmula-propiedades-y-usos.html>

L'eau contaminée par l'ammonium est préjudiciable à la santé des nourrissons, entraînant une maladie grave et parfois la mort ; les symptômes comprennent l'essoufflement et « syndrome du bébé bleu » (*EPA, 2016*).

I.6.2. Impact sur l'environnement

L'ammonium est lui-même peu toxique mais il peut provoquer plusieurs problèmes tels que la corrosion des conduites la reviviscence bactérienne à l'intérieur de celles-ci, la diminution de l'efficacité du traitement au chlore et le développement de microorganismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables. Au niveau du milieu naturel, sur les plantes, cela entraîne un déséquilibre dans leur alimentation et augmente leur fragilité vis-à-vis d'autres facteurs secondaires de stress. Suivant les caractéristiques physico-chimiques des sols et des eaux cela

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

peut déboucher, soit sur un enrichissement en azote, soit sur une acidification avec disparition de la faune et de la flore dans les cas extrêmes.

<https://www.thpanorama.com/blog/ciencia/ion-amonio-nh4-formula-propiedades-y-usos.html>

Un effet majeur que l'excès d'ammonium sur l'environnement est l'eutrophisation. L'eutrophisation provoque une croissance excessive des algues, connue comme la fleur des algues, qui a divers effets néfastes, tels que augmentation du coût du traitement de l'eau, diminution de la teneur en oxygène et utilisation récréative de l'eau (*Dodds et al.2009*).

I.7 .Traitement de l'ammonium présent dans les eaux

Plusieurs technologies d'enlèvement d'azote ammoniacal sont utilisées en traitement des eaux usées. On dénombre des technologies physiques, chimiques, biologiques ou des combinaisons de celles-ci.

I.7.1.Traitement biologique pour l'azote ammoniacal

Les traitements biologiques sont largement utilisés à travers le monde. En présence ou en absence d'oxygène, les différentes bactéries (autotrophes, hétérotrophes) dégradent les composés organiques (C, H, O, N, P, S) constituant les eaux usées. Le résultat de cette métabolisation résulte en une portion bio accumulée (dégradation assimilative) dans les tissus cellulaires des bactéries et une autre par le passage vers une forme gazeuse, NO, N₂O ou N₂ (dégradation dissimilative).

Il existe une panoplie de systèmes de traitement biologique. Ils peuvent être classés de plusieurs façons :

- selon leur degré d'aération (teneur en oxygène dissous).
- selon les caractéristiques de leur milieu de croissance (culture fixée ou en suspension, percolateur ou submergé, à média naturel ou synthétique, etc.).

Par ailleurs, les traitements biologiques occupent une place importante dans le contexte québécois avec plus de 90 % des stations d'épurations municipales, sans compter le nombre important d'unités de traitement décentralisées (*Petit ,2012*).

I.7.2. Traitement physico-chimique pour l'azote ammoniacal

Il existe plusieurs techniques d'enlèvement de l'azote ammoniacal par voie physico-chimique. L'extraction à l'air, la séparation membranaire, la réduction des nitrites et nitrates par électro-réduction, la chloration au point critique ainsi que les résines échangeuses d'ions font parties de ces types de traitements physico-chimiques.

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

- a) L'extraction à l'air nécessite des produits chimiques (soude caustique, carbonate de sodium, etc.) et engendre un coût énergétique pour le barbotage et le contrôle de la température.
- b) La séparation membranaire nécessite une main-d'œuvre qualifiée pour assurer un constant entretien des membranes afin d'éviter le colmatage et leur dégradation prématurée. Le coût de remplacement des membranes est également non négligeable.
- c) L'électro réduction nécessite un contrôle du pH du milieu à traiter et une optimisation des concentrations en nitrites/nitrates de la solution à traitée (*Petit, 2012*). De plus, un coût énergétique pour la différence de potentiel appliquée et un coût imputable au remplacement des cathodes/anodes (*Bachagha et al., 2011*) est à considérer pour cette filière de traitement.
- d) Finalement, la chloration au point critique nécessite un ajout de produit chimique au système (chlore). La principale préoccupation de cette technique réside dans la production de sous-composés résiduels dont certains sont cancérigènes (ex. : trihalométhanes) ou encore peuvent avoir des impacts sur les milieux récepteurs (ex. : chlores minéraux).
- e) Les résines échangeuses d'ions présentent une autre alternative aux technologies physicochimiques. La principale résine utilisée dans le domaine du traitement et de l'assainissement de l'eau est la zéolite, soit naturelle, synthétique ou modifiée. Le principe réactionnel est simple. On place la résine en solution aqueuse et au passage des polluants anioniques ou cationiques indésirables, la résine échange un ion pour adsorber le polluant. Un avantage marqué du traitement par échange d'ions est que l'on peut fournir à un système une capacité de stockage d'un polluant à traiter. Cependant, cette réserve vient à terme avec l'épuisement de la disponibilité de l'ion échangeur. À cette étape, une régénération de la résine devient nécessaire. L'ajout de produits chimiques (soude caustique, bicarbonate de soude, etc.)

I.7.3. Traitements centralisés

Cette catégorie de traitement est envisagée lorsque la densification de population d'une municipalité est importante. Les systèmes peuvent traiter de plus grandes charges aux affluents. Les technologies décentralisées sont habituellement des procédés physico-biologiques nécessitant très peu de suivi et d'entretien de la part du propriétaire. De plus, ces technologies sont assujetties à aucun suivi lorsque les débits sont inférieurs à 3240 L/d (majorité des cas).

Chapitre I : Les propriétés de l'ammonium et son impact sur la santé et sur l'environnement

Par contre, ces technologies sont certifiées par des classes de performance allant de 1 à 5 selon les rendements aux effluents pour la DBO₅, les MES, les coliformes fécaux ainsi que le phosphore total par le Bureau de Normalisation du Québec (BNQ). Aucun standard de performance pour l'azote ammoniacal n'est requis pour ces petits systèmes de traitement décentralisés.

Par ailleurs, les traitements décentralisés doivent tenir compte du milieu récepteur soit la nature du sol en place (granulométrie, perméabilité), les écosystèmes sensibles aux polluants rejetés, une distance minimale avec la remontée de la nappe phréatique ou encore la proximité des eaux de surface environnantes. De plus, le choix de traitement et de son point de rejet doivent prendre en considération les risques à la santé publique (organismes pathogènes, nitrates, etc.) (*Petit, 2012*).

I.8. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les caractéristiques de l'azote ammoniacal, sa présence dans l'environnement ainsi que ses effets sur la santé humaine. Les eaux à traiter ou à épurer comportent plusieurs types de composés qui en fonction de leur taille, de leur pouvoir de sédimentation, de leur solubilité, et de leur nature, organique ou inorganique nécessitent des traitements adaptés afin de les éliminer par des procédés classiques. Cet effet conduit à penser à des possibilités de traitement par adsorption de l'ammonium présent dans ces eaux.

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

II.1 Introduction

L'adsorption est un procédé beaucoup plus classique, très utilisé depuis longtemps et dans plusieurs domaines, dont les avantages principaux sont la simplicité de mise en œuvre et la très grande efficacité, même à faible concentration, quand on utilise des adsorbants performants. Les deux grands inconvénients de l'adsorption résultent de la non-destruction de la pollution (seulement retenue sur l'adsorbant) et surtout de son accumulation sur l'adsorbant qui finit par le rendre inefficace quand il est saturé. L'élimination des polluants, permettant de régénérer cet adsorbant, est le plus grand défi à relever pour asseoir la compétitivité des procédés d'adsorption hors du domaine des polluants extrêmement dilués (micropolluants).

Parmi les adsorbants performants, le charbon actif (CA) est de très loin le matériau le plus utilisé, vu son rapport performance/prix. De nombreuses techniques de régénération existent, avec des performances variées suivant l'adsorbant et l'adsorbat, mais pour l'instant, en traitement d'eau à l'échelle industrielle, seul un traitement à haute température (900°C) est validé, nécessitant des unités spécifiques rares et donc aussi des transports coûteux. Sans ce traitement ex situ onéreux le charbon actif usé est classé en déchet à incinérer (*Benhamed, 2015*).

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, des données seront également présentées concernant les adsorbants comme (charbon actif commercial et les charbons préparés à partir des noyaux de dattes) et leur utilisation pour l'élimination de l'ammonium.

II.2 Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. 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 (figure II.1). Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide.

Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophilie) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation). La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à

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

la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique (*Bouziane,2007*).

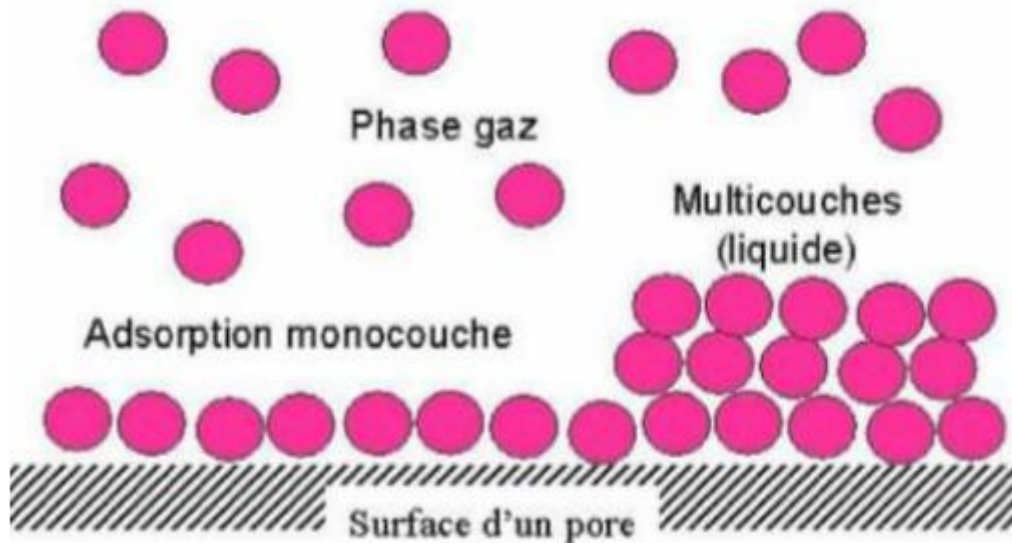


Figure II.1 : Schéma représentant le phénomène d'adsorption (*Lautrette, 2004*)

II.2.1 Définition

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât (*Barka, 2008*). Ce phénomène résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique.

II.2.2. Les différents types d'adsorption

IL existe deux types d'adsorption qui se différencient complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature l'adsorption physique ou adsorption de Vander Waals et l'adsorption chimie sorption ou encore adsorption activée (*Hemati, 2009*) Selon les types et la nature des interactions adsorbant-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

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

II.2.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant (Figure II.2) (*Chitour,1992*) .

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

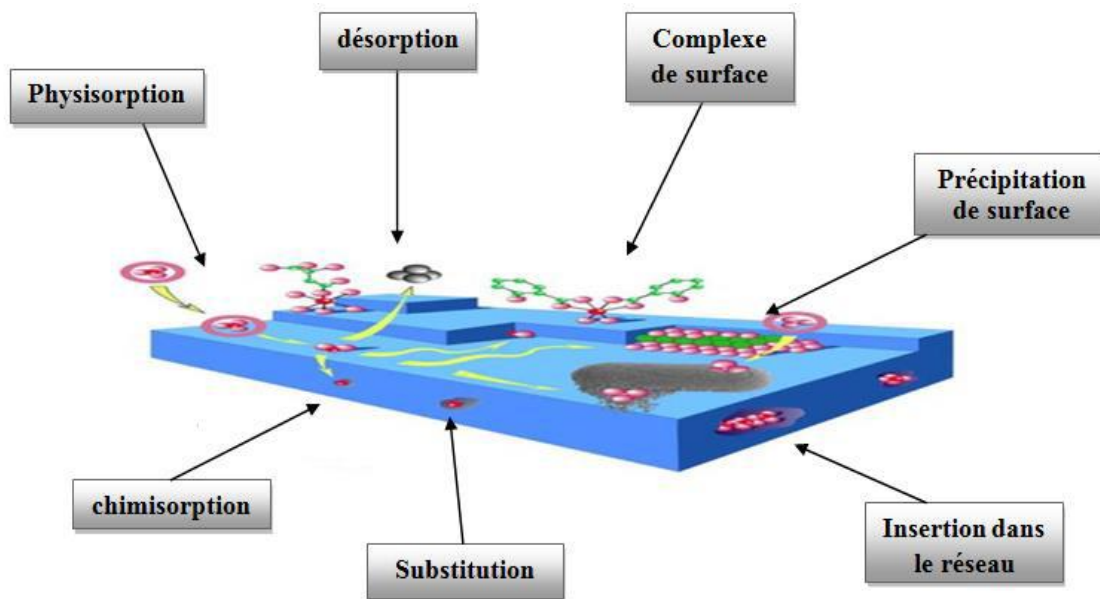


Figure II.2: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.

II.2.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbant dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.3). Ce type d'adsorption se caractérise par :

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

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide .
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé .
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

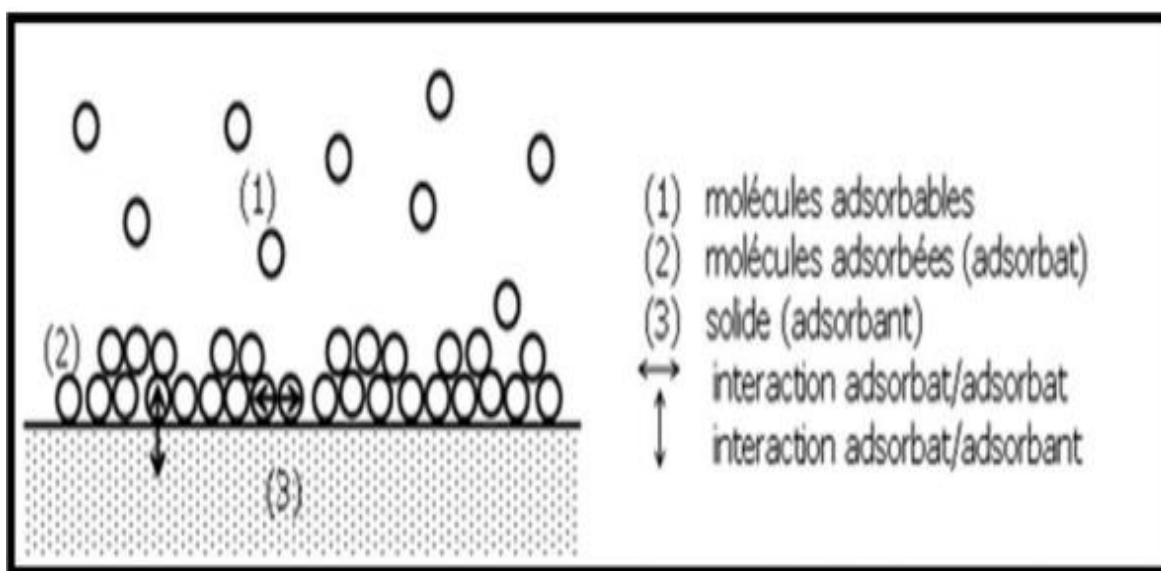


Figure II.3: Schéma de l'adsorption physique (Chitour,1992)

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique (Tableau II.1).

Tableau II.1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Yahiaoui, 2012).

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

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

II.3 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de Molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent (*Wuithier, 1972*)

II.4. Les isothermes d'adsorption

II.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une courbe expérimentale qui représente la variation (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). (Figure II.4) présente cette classification (*Omlin, Chesaux, 2010*). Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

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

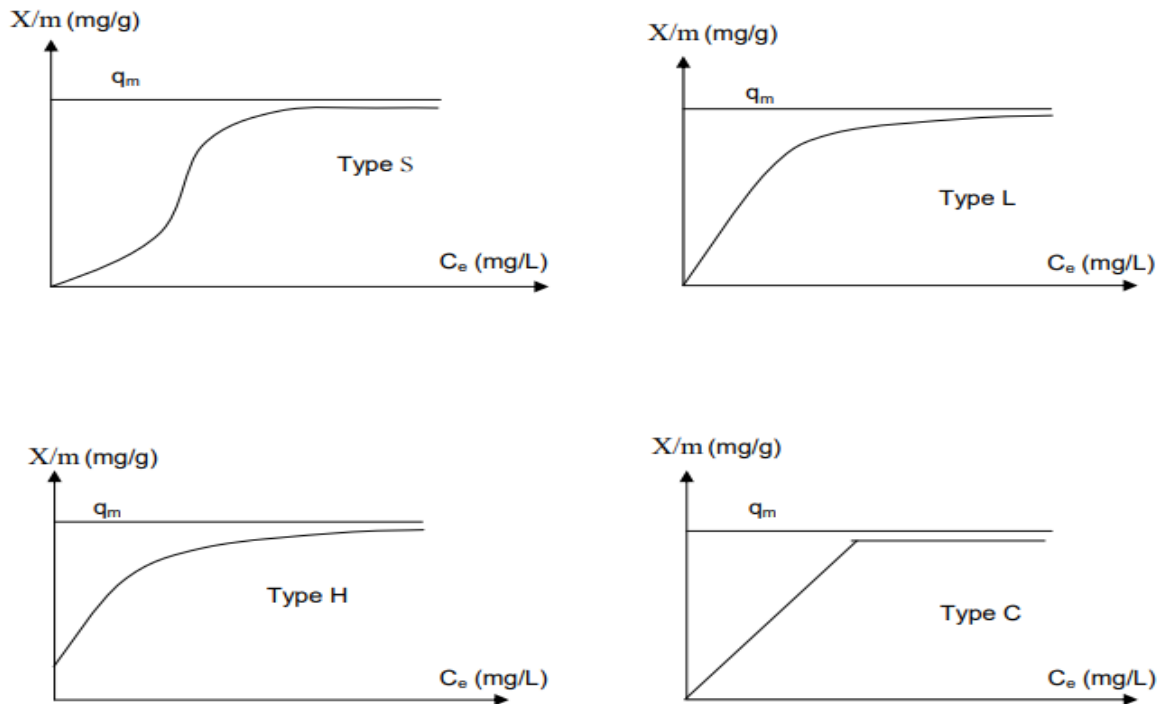


Figure II.4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide (*Bouranene, 2002*).

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (*Omlin, Chesaux, 2010*).

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (*Sedira, 2013*).

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

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (*Omlin, Chesaux, 2010*).

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (*Omlin, Chesaux, 2010*).

II.4.2. Les modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

II.4.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle d'adsorption monocouche très simple et largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité ;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La surface est recouverte au maximum par une couche ;
- La réaction d'adsorption est réversible ;
- La surface est énergiquement homogène ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, la relation connue sous l'appellation isotherme de Langmuir est le plus souvent formulée par :

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

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

Avec :

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration résiduelle de soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

q_m : capacité maximum d'adsorption du solide ou capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g).

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

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

II.4.2.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

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

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)^{1/n}) est la constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption

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

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Cela permet la détermination de K_F et de $1/n$, en représentant:

$$\text{Log } q_e = f(\text{log } C_e)$$

Une grande valeur de K_F , 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

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

valeur tend vers zéro. L'équation de Freundlich est caractérisée par une isotherme d'adsorption sans plateau, indiquant une multicouche l'adsorption.

Selon *Hamdaoui et Naffrechoux (2005)*, 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

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes dans la (Figure II.5)

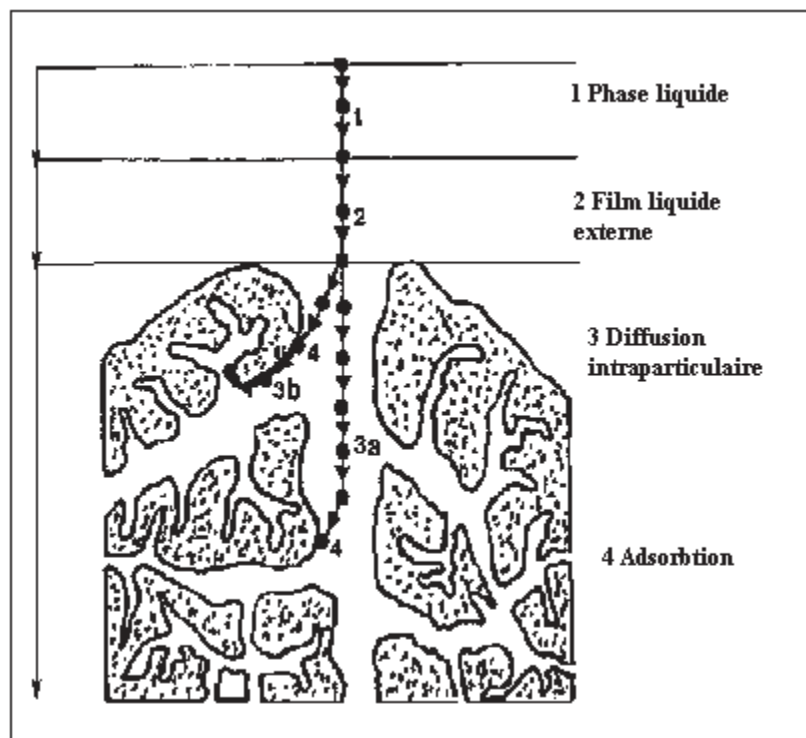


Figure II.5 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption sur charbon actif.

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

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (*Naidja L, 2010*).

Dans le processus d'adsorption, la cinétique joue un rôle important car elle fournit des informations essentielles sur la voie de réaction et le mécanisme de contrôle du déroulement des réactions. Le pseudo premier ordre, le pseudo deuxième ordre, et les modèles de diffusion intra-particulaire sont utilisés pour examiner les taux d'adsorption du polluant sur l'adsorbant. Dans cette étude nous avons étudié les modèles de diffusion intra-particulaire.

II.5.1. 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 (adsorbat) en fonction du temps. (*Derafa, 2014*).

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

k_1 : constante de vitesse (min^{-1})

Q_e : quantité d'adsorbat 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 $\ln (q_e - q_t) = f(t)$.

II.5.2. 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).

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

t : Temps de contact (min).

K₂ : constante de vitesse de pseudo-second-ordre (g/mg.min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

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

II.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Selon *Weber and Morris (1963)* la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intraparticule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes. Le modèle de la diffusion intraparticulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par *Weber et Morris (1962)* :

$$qt = kpt^{1/2} + c$$

Où :

- **Kp**: 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.

II.6. Paramètres influençant l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont (la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant) (*Sedira, 2013*).

II.6.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber ;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.

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

- De sa concentration.

II.6.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

a) La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

b) La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption.

c) La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant

II.7. Généralités sur les adsorbants

Il existe un nombre relativement important de matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans des procédés d'adsorption liquide/solide. Chaque type d'adsorbant, conventionnel ou non-conventionnel, possède des avantages et des inconvénients. Le problème qui se pose est celui du choix du matériau en fonction du type de solution à épurer. Ce choix relève souvent du compromis et telle propriété sera prioritaire selon l'application désirée. En général, comme nous l'avons dit précédemment, le choix d'un matériau se fait exclusivement en fonction de sa capacité à dépolluer la solution, autrement dit de son efficacité (fort pouvoir de rétention) (*Sancey, 2011*).

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

II.7.1 Le charbon actif

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbant. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou 36 dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse (*Brasquet, Cloirec, 1997*). Leur porosité et leur chimie de surface sont à l'origine d'un fort pouvoir adsorbant. Le conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Ce sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne ; Ces matériaux issus d'un procédés industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants » (*Pavie, 1987*).

Les charbons activés peuvent être classés d'après leurs caractéristiques (la surface spécifique, les indices d'iode, de phénols et de détergents, la friabilité, la taille effective, le poids spécifique, le coefficient d'uniformité etc.), d'après leur origine (bitume, tourbe, lignite, charbon, etc.), ou d'après leurs aspect commercial (en poudre ou en grain). Les charbons actifs en poudre (CAP) ou en grain (CAG) sont fabriqués à partir des mêmes matériaux et se différencient surtout par la granulométrie. Alors que le CAG est caractérisé par une granulométrie s'étalant de 0.5 à 5mm, le CAP est composé de particule de 1 à 45 microns (Figure II.6). Leur mode d'utilisation est également fort différent.

Le CAP est dispersé dans l'eau dans laquelle il se maintient en quasi- suspension, le CAG joue le rôle d'un milieu filtrant continuellement traversé par un écoulement (*Sancey, 2011*). Le choix entre les deux produits se fait après une comptabilisation d'un ensemble de critères tels que la nature du problème, ses caractéristiques (charge et durée), les objectifs de traitement (à court, moyen ou long terme) ou le débit de production (*Bechki, 2018*).



Charbon actif en poudre



Charbon actif en grain

Figure II.6 : Le charbon actif en poudre et en grain (*Sancey, 2011*).

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

II.7.2 Les adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés (*Sedira, 2013*).

II.7.2.1. L'argile

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles (*Seghairi N,1998*).

II.7.2.2. La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité (*Fiani, 2000*).

II.7.2.3. L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ (*Barrer,1978*)

II.7.2.4. Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom

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

l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m²/g (*De Booy, 1987*).

II.7.3 Les bio-adsorbants (les noyaux de dattes ND)

L'idée d'utiliser des substances naturelles appelées bio-adsorbants (bioproduits, biopolymères) n'est pas nouvelle, ressources présentent de nombreux avantages et des propriétés intéressantes. Elles sont abondantes, renouvelables, biodégradables et peu coûteuses. D'un point de vue chimique, elles contiennent des chaînes macromoléculaires porteuses de nombreuses fonctions chimiques très réactives.

La liste des bio-adsorbants est extrêmement variée : on peut citer la tourbe, les résidus agricoles comme les écailles de noix de coco, et les noyaux de dattes les rejets de l'industrie du bois comme les sciures, les biomasses constituées de microorganismes vivants ou morts, les biopolymères ou encore les algues et les plantes aquatiques.

II.7.3.1 Origine des noyaux de dattes

Les noyaux du palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de transformation des dattes. Ils constituent un sous-produit intéressant (*Bandosz, 2006*). Par contre, seuls se sont intéressés à la caractérisation des propriétés antioxydants des noyaux de dattes, ces derniers, représentent une proportion de 6 à 15 % du poids total de la datte selon la variété et la qualité des dattes (*Sana, 2015*).

Le noyau de datte est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte (Figure II.7). Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique (*Munier, 1973 et Yiacoumi, 1995*).

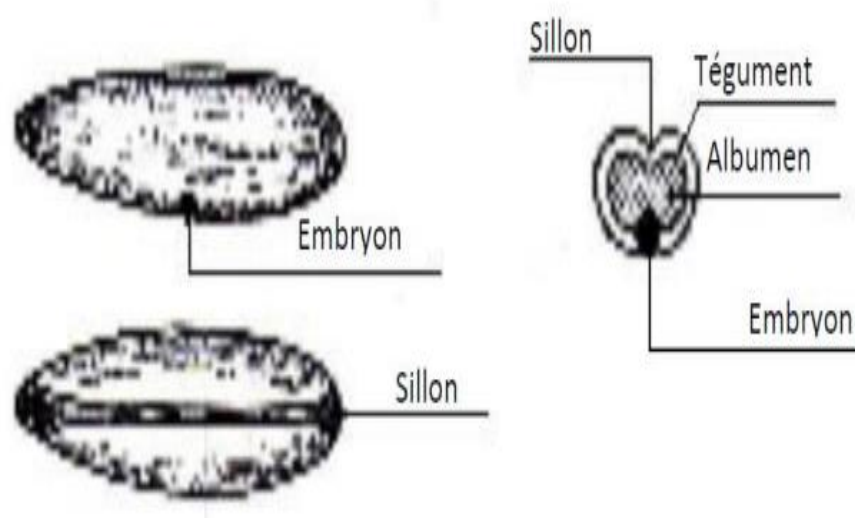


Figure II.7 : Morphologie et anatomie du noyau de datte (*Munier, 1973*).

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

II.7.3.2 Caractérisation physico-chimique de ND

a) Caractéristiques physiques (morphologie) du noyau de datte

Selon (*Acourene et Tama (1997)*), une différence significative entre arbres a été relevée sur le diamètre, le poids, la longueur du noyau même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation. De plus, ces différences peuvent être induites par les types de pollen utilisés par les phœniciculture (*Khalifa, 1980*). Ce dernier auteur a démontré l'effet significatif des pollens sur les caractères morphologiques du noyau. Les études effectuées par (*Acourene et Tama, (1997)*), ont montré que le poids du noyau de dattes algériennes (Ziban) peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres : poids : 0,6 – 1,69 g, diamètre : 0,58 – 1 cm et longueur : 2,9 – 3,15 cm.

b) Composition chimique du noyau de datte

1. Composition en matière protéique

Il existe des protéines dans les noyaux de dattes, mais elles sont variables selon la région et les différents cultivars. Plusieurs études ont montré des teneurs allant de 2 à 7 % (*Lecheb, 2010; Al Farsi et al., 2007; Rahman et al., 2007; Djerbi, 1994*).

2. Composition en matière grasse

Les noyaux de dattes sont très riches en matière grasse, et contiennent des acides gras saturés et insaturés, à une très grande diversité. Leur teneur varie entre 5 et 12% (*Lecheb, 2010*).

3. Teneur en sucres

Les noyaux des dattes comportent des sucres réducteurs et non réducteurs. De nombreuses études ont mis en valeur le contenu glucidique des co produits de dattes (*Munier, 1973; Rahman et al. 2007; Chaira, 2007; Lecheb, 2010*).

Seuls deux travaux sont réalisés par (*Ishurd et al. (2001) et Ishurd et al. (2003)*) ont mis en évidence la présence d'un galactomannane hydrosoluble et un hétéroxylane alcali-soluble dans les noyaux des dattes.

4. Teneur en Cendres

La teneur en cendres dans les noyaux des dattes est faible, elle varie entre 0,89 et 1.16 % de la matière sèche (*Munier, 1973; Besbes et al., 2004; Al Farsi et al.2007, Lechab, 2010; Rahman et al.2007*).

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

5. Contenu minéral

Pour la matière minérale, la plupart des cultivars sont pauvre, et renferment des petites quantités entre 1,28% et 3,17% (*Boudechiche et al., 2009*), mais les résultats des analyses de (*Chaira, 2007*) et (*Besbes et al. (2004)*) à la variété Deglet-Nour et Allig pour les différentes minéraux donné une diversité comme : Na Fe P Zn Ca Mg...etc

6. Teneur en fibres

Du fruit. Ces composés ont été valorisés dans d'autres études (*Al Frasi et al. 2007*). Selon les résultats des analyses (d'Al Frasi et al. (2007)), le contenu des noyaux en fibres est plus important que celui des autres parties.

II.7.3.3 Différentes utilisations des noyaux de dattes

Dans le palmier dattier tout est utilisable de sa racine aux noyaux. Ces derniers montrent également une large gamme de propriétés intéressantes leurs confèrent une possibilité d'utilisation dans différents domaines (*Al-Turki, 2008*). Les noyaux sont un sous-produit intéressant de dattes. En effet, de ces derniers, il est possible de fabriquer de l'acide citrique et des protéines à l'aide des microorganismes suivants : *Candida lipolytica*, *Aspergillus oryzae* et *Candida utilis* (*Philippe, 2013*). Selon (*Chaira, 2007*), le noyau de dattes torréfié peut être additionné à un boisson traditionnelle décaféinée qui peut substituer le café quand la caféine est une contrariété.

D'autres études révélées par indiquent qu'une telle boisson est aussi utilisée depuis longtemps dans le monde arabe, un mélange de poudre de noyau de dattes grillées de manière semblable avec la poudre du café comme une boisson chaude, cette dernière permet de réduire la caféine (*Barreveld, 1993*)

II.8. 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 en passant par la cinétique ainsi que les isothermes d'adsorption à deux paramètres (Langmuir et Freundlich). Enfin, nous avons présenté les différents adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les bio adsorbants (noyaux de datte) qui sera l'objectif de notre étude.

Chapitre I : Méthodes et matériels

I.1 Introduction

L'objectif de notre étude est basé sur l'élimination de l'ammonium en solution aqueuse en utilisant séparément deux adsorbants, charbon préparé à partir des noyaux de dattes à l'état brut (CNDB) et le charbon actif issu des noyaux de dattes (CNDA) provenant de la région Biskra. La préparation de ces deux adsorbants est faite au laboratoire, l'étude de la cinétique d'adsorption de l'ammonium et aussi étudié afin d'évaluer l'efficacité et le rendement des deux adsorbants. Dans ce chapitre, nous exposons les moyens (réactifs et matériel) qui ont été utilisés dans notre étude. On détaillera le mode de préparation des solutions, les techniques de mesure et d'analyse suivie pour la préparation et la caractérisation des échantillons d'adsorbants, ainsi que les modes opératoires.

I.2 Les étapes de préparation de charbons actifs

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 I.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. mésocarpe est fin, de texture fibreuse(*BennamiaetMessaoudi,2006*).



Figure I.1 : La collecte des dattes et les noyaux

Chapitre I : Méthodes et matériels

Ce sont des dattes demies molles se caractérisent par un poids moyen 12 g, une longueur de 6 cm un diamètre de l'ordre de 1.8 cm un noyau lisse, de petite taille 0.8-3 cm, pointu aux deux extrémités. La rainure ventrale est peu profonde, le micropyle est central (*Maatallah,1970*). Les dattes Deglet-Nour ont une forme fuselée, ovoïde, légèrement aplatie du côté périanthe. Au stade Tmar, la datte devient ombrée, avec un épicarpe lisse et brillant.

I.2.2 Prétraitement des noyaux des dattes

Le traitement des noyaux de dattes comporte les opérations suivantes :

a) Rinçage, Broyage, séchage et tamisage

Les noyaux sont lavés abondamment à l'eau du robinet pour éliminer toutes les matières. Ils sont concassés manuellement à l'aide d'un mortier afin d'avoir de petits fragments et par la suite au moyen d'un mixeur électrique (broyeur) model (Retsch) et en suite tamisés à l'aide de Tamiseur, pour ne retenir que la fraction comprise entre (0.8 et 1.25mm) (Figure I.2).



Figure I.2 : Les étapes de la préparation du charbon brut issu des noyaux de dattes

Chapitre I : Méthodes et matériels

b) L'activation chimique

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) pour un rapport massique égal à (1:1) (Figure I.3).

- 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 charbon préparé à partir des noyaux de dattes

c) La carbonisation

Le produit obtenu dans l'étape de préparation est placée dans des creusets. Il est mis par la suite dans un four à moufle avec une vitesse de 20°C/min jusqu'à 500°C et maintenu à cette température pendant 2 heures (2h). 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 120 °C pendant 24. Le produit est ensuite séché à 110°C pendant 24h (Figure I.4).

Chapitre I : Méthodes et matériels



Figure I.4 : La carbonisation du charbon après l'activation

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.5).

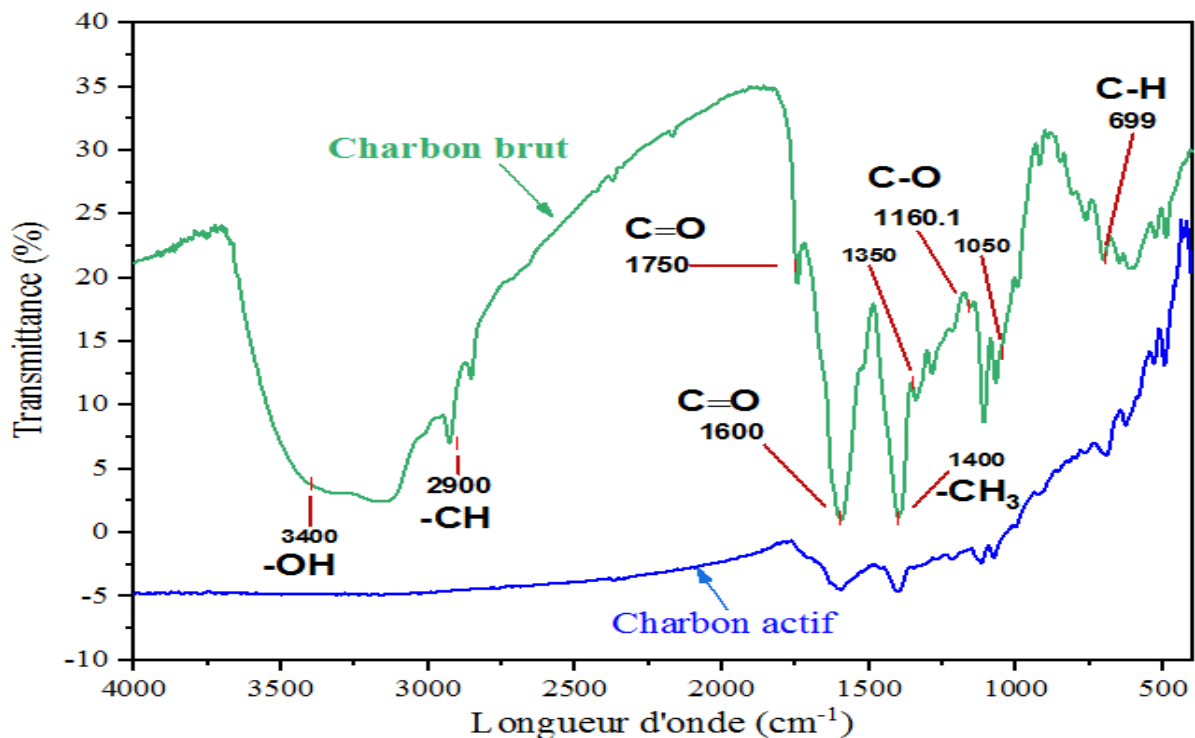


Figure I.5 : Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés

Chapitre I : Méthodes et matériels

La (figure I.5) 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 Méthode de dosage de l'ammonium

Méthode spectrométrique ISO 7150/1-1984(F) :

Le dosage de l'ammonium est fait à l'aide de spectromètre UV-visible. La lecture est effectuée à la longueur d'onde $\lambda = 659\text{ nm}$

I.4.1. Les réactifs utilisés pour le dosage d'ammonium

1/dichlorisocyanurate de sodium

Prendre 3.2g d'hydroxyde de sodium NaOH dans 50ml d'eau distillait +0.2d'acide Dichlorisocyanurique. Dissoudre dans 100ml d'eau distillait (conserver dans récipient en verre brun).

2/réactif coloré

Peser 13g de salicylate de sodium +13g de tri citrate de sodium +0.097g de nitrosopentacyanoferrate (III) de sodium à dissoudre dans 100ml d'eau distillait (conserver dans récipient en verre brun) cette réactif est stable pendons deux semaines.

Chapitre I : Méthodes et matériels

3/solution mère 0.1g/l d'ions NH_4^+

Dissoudre 0.297g de chlore d'ammonium NH_4Cl dans 1000ml d'eau distillée (Figure I.6).

4/solution fille 0.001g/l d'ions NH_4^+

Diluer la solution mère 0.1g/l d'ions NH_4^+ au 1/100ml préparer cette solution au moment de L'emploi (Figure I.6).

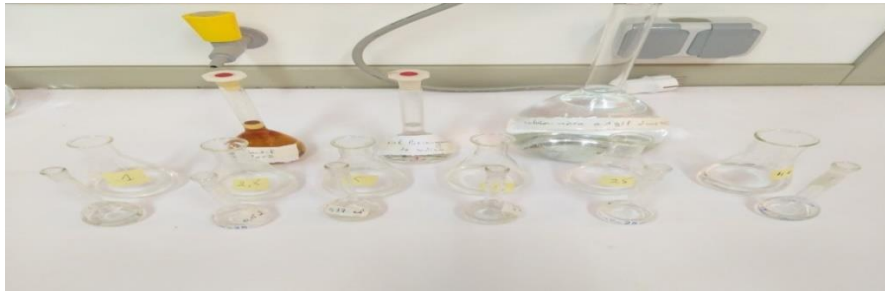


Figure I.6 : Préparation des solutions mère et filles

I.4.2. Appareillage

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (Figure I.7) (*Roussac,1994*).



Figure I.7 : Spectrophotomètre UV- Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible double faisceaux qui mesure directement les densités optique. Les longueurs d'onde maximales sont par balayage automatique entre 190 et 1100 nm. Des cuves en quartz de 1cm d'épaisseur sont utilisées .En prenant comme référence l'eau distillée (*SAOUD,HABACHE,2018*). Le dosage d'ammonium s'effectue par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 659 nm (Figure I.8).

Chapitre I : Méthodes et matériels

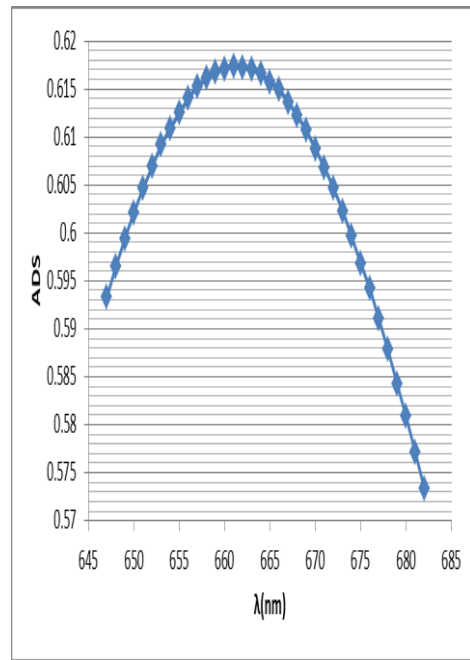
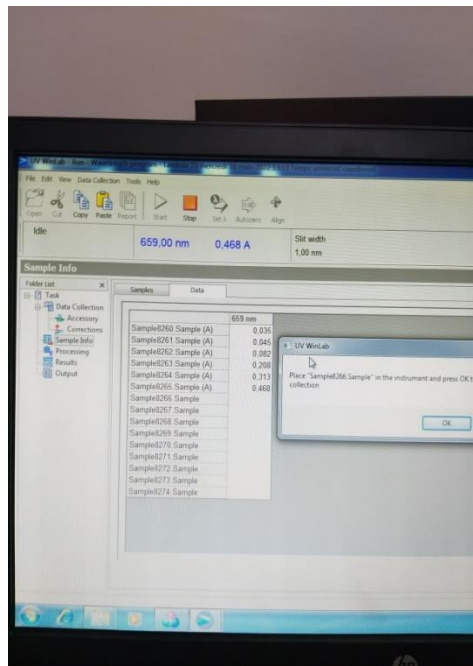


Figure I.8 : Le spectre de l'ammonium à $\lambda = 659$ nm

I.4.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage d'ammonium

Une série des solutions étalons de 0 à 40 mg/l d'ammonium dans l'eau distillée. C'est la gamme de linéarité pour cette méthode de dosage de l'ammonium (Tableau I.1). Pour chaque solution étalon on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde (λ) égale à 659 nm, les valeurs d'absorbance ainsi obtenues sont présentées graphiquement afin d'obtenir l'équation de la courbe d'étalonnage : Absorbance = f (Concentration) (Figure I.9).

Tableau I.1 : Établissement de la courbe d'étalonnage de l'ammonium

S fille (1mg/l)	0	1	2.5	5	15	25	40
Eau distillée	50	49	47.5	45	35	25	10
Réactif I	4	4	4	4	4	4	4
Réactif II	4	4	4	4	4	4	4
C (mg/l)	0	0.02	0.04	0.1	0.3	0.5	0.8
Absorbance (A)	0	0.035	0.045	0.082	0.208	0.313	0.468

Chapitre I : Méthodes et matériels

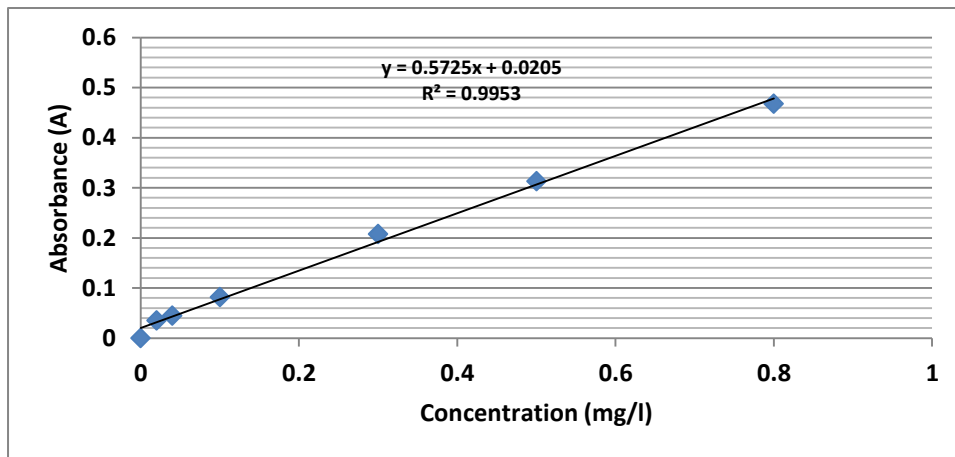


Figure I.9 : Courbe d'étalonnage de l'ammonium

I.5 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique (Jar- test) (Figure I.10). L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions de l'ammonium (10 mg/l) avec des quantités croissantes de charbons actifs préparés par les noyaux de dattes dans des béchers d'un litre. Différents essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'abattement de l'ammonium sur les différents adsorbants testés, tels que (la cinétique de la rétention, la dose de l'adsorbant et la teneur initiale en ammonium).

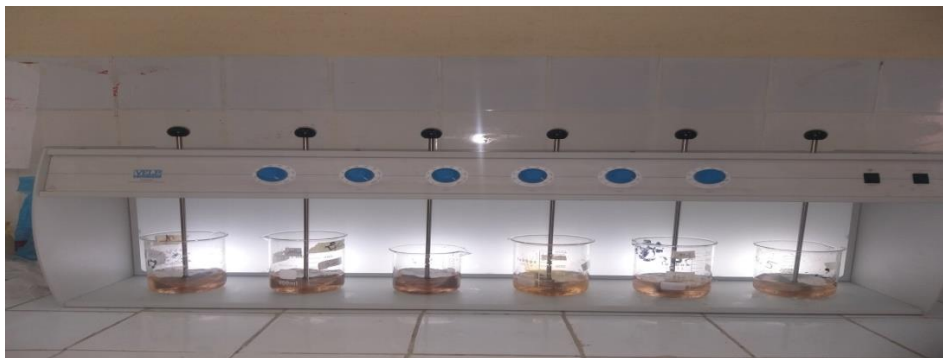


Figure I.10 : Le dispositif d'adsorption

I.6. les cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération fondée sur les phénomènes d'adsorption. Pour décrire les données expérimentales de cette adsorption au cours du temps, la littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier-ordre ou de second-ordre par rapport à la quantité de soluté fixée.

Chapitre I : Méthodes et matériels

500 mg de chaque adsorbant sont dispersés dans 1000 ml de solution d'ammonium à 10 mg/l. L'ensemble est agité pendant différents temps de contact variant de 5 minutes jusqu'à 180 minutes. La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante d'ammonium en solution.

I.7 les rendements d'élimination l'ammonium

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

$$qt = (Co - Ct)/m \cdot V$$

$$qe = (Co - Ce)/m \cdot V$$

$$R (\%) = (C0 - Ce) / C0 \cdot 100$$

Où : C0 (mg/L), Ct (mg/L) et Ce (mg/L) représentent respectivement la concentration initiale, concentration résiduel au temps t et à l'équilibre en ammonium. V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse de l'adsorbant utilisé.

I.8 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de passer en revue les principales méthodes analytiques adoptées au cours de notre travail. Les caractéristiques de l'ammonium testé ainsi que pour le charbon actif préparé par les noyaux de dattes ont été décrit. La méthode de dosage de l'ammonium apparaît également dans ce chapitre. Les différentes étapes des essais d'adsorption sont enfin présentées.

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

II.1. Introduction

Comme mentionner dans l'étude bibliographique, l'élimination de différents polluants peut s'effectuer par différents procédés en particulier l'adsorption. Cette partie présente l'étude de l'adsorption de l'ammonium choisis comme polluant à partir d'une solution synthétisée, sur les charbons : brut et activé préparés à partir des noyaux de dattes variété (Degle-Nour). Nous allons présenter les résultats du pouvoir adsorbants des Noyaux des dattes utilisés après traitement physique et à l'état actif après traitement chimique à l'acide phosphorique. Différents paramètres réactionnels (Temps de contact, dose d'adsorbant et concentration initiale) seront testés. Des modèles de cinétique et d'équilibre d'adsorption seront aussi étudiés.

II.2. L'effet du temps de contact

La cinétique de rétention décrit la vitesse de réaction qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La (Figure II.1) montre les cinétiques d'adsorption de l'ammonium sur les deux matériaux étudiés (biocarbon CNDA) et charbon non actif (CNDNA) pour une concentration initiale de 10 mg/l d'ammonium. La cinétique de l'adsorption, montre que l'équilibre est atteint après une durée voisine de 120 min et on observe un palier à partir de 120 jusqu'à 180 min.

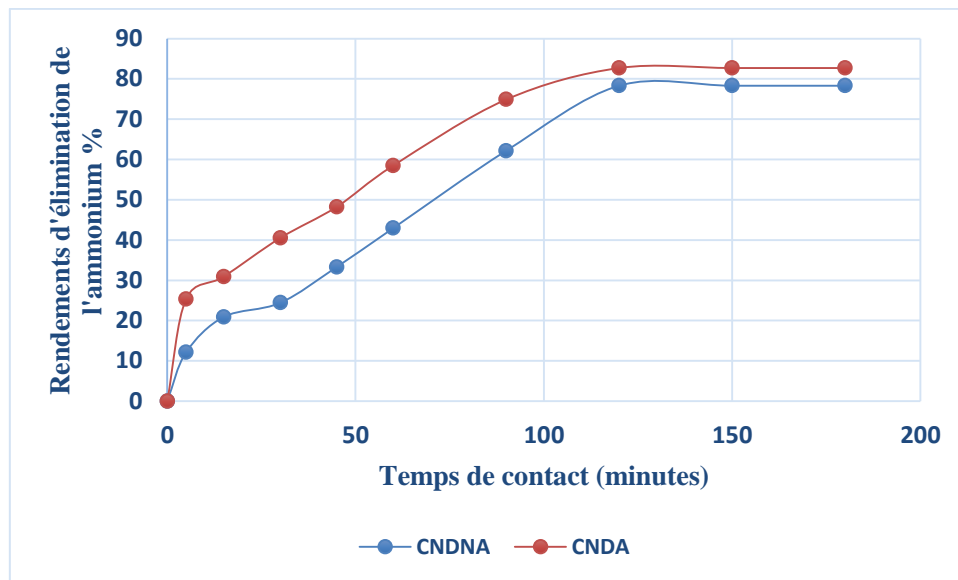


Figure II.1 : Evolution du rendement d'élimination de l'ammonium sur les deux adsorbants en fonction du temps d'agitation ($C_0= 10 \text{ mg/l}$; $m= 0.5\text{mg}$)

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

Le temps d'équilibre étant 120 minutes dans tous les essais, au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination de l'ammonium pour CNDA est supérieur à celui obtenu par CNDNA. Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 78.3 % et 82.7% respectivement pour CNDNA et CNDA. Par ailleurs, la cinétique de l'adsorption montre que la capacité d'adsorption de l'ammonium augmente progressivement avec l'augmentation de la durée de contact jusqu'à l'équilibre après 120 min. Cette différence du temps nécessaire à l'équilibre est liée d'une part au nombre et au type des sites actifs présents dans les adsorbants, et d'autre part aux types d'interactions polluant-adsorbant.

A partir des résultats présentés sur le (tableau II.1) et la (figure II.2), nous pouvons observer que l'adsorption de l'ammonium a évolué lentement avec le temps de contact. De plus, la quantité maximale du polluant adsorbé q_t (mg/g) était de 16.54 et 15.66 mg/g respectivement pour CNDA et CNDNA.

Tableau II.1 : Évolution de la quantité d'adsorption de l'ammonium en fonction du temps sur les deux adsorbants issus des noyaux de dattes

Temps (min)	5	15	30	45	60	90	120	150	180
Qt (mg/g) CNDNA	2.42	4.18	4.88	6.66	8.59	12.44	15.66	15.66	15.66
Qt (mg/g) CNDA	5.06	6.18	8.10	9.65	10.93	14.97	16.54	16.54	16.54

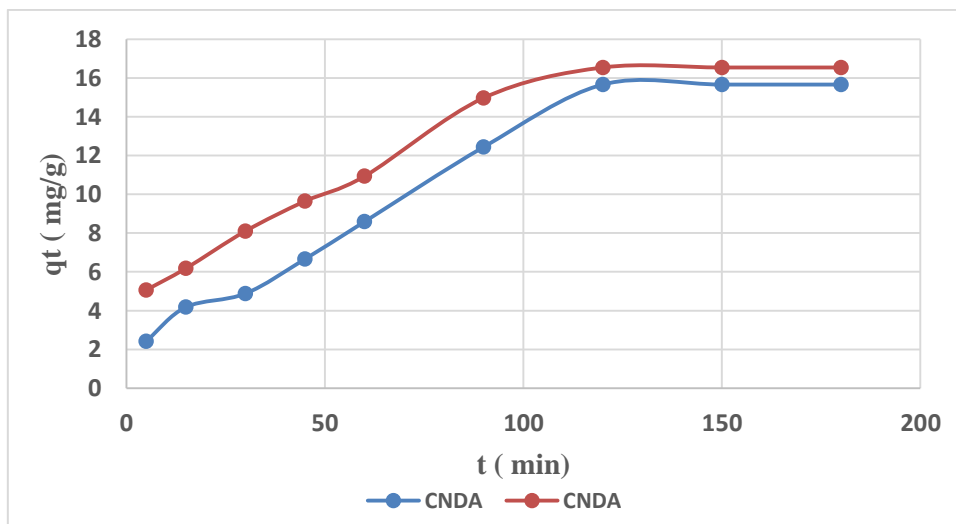


Figure II.2 : Evolution de la quantité d'adsorption de l'ammonium en fonction du temps

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

II.2.2. Les cinétiques d'adsorption (Modèle de diffusion intra-particulaire)

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat 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-adsorbat. 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 :

- **Kp**: 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. 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 de l'ammonium dans les pores des charbons n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique d'adsorption (*Deng et Shi, 2015*). Les valeurs de *kp* (la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire) sont 1.5101 et 1.384 respectivement pour CNDNA et CNDNA avec des coefficients de corrélation R^2 variant de 0.94 et 0.97.

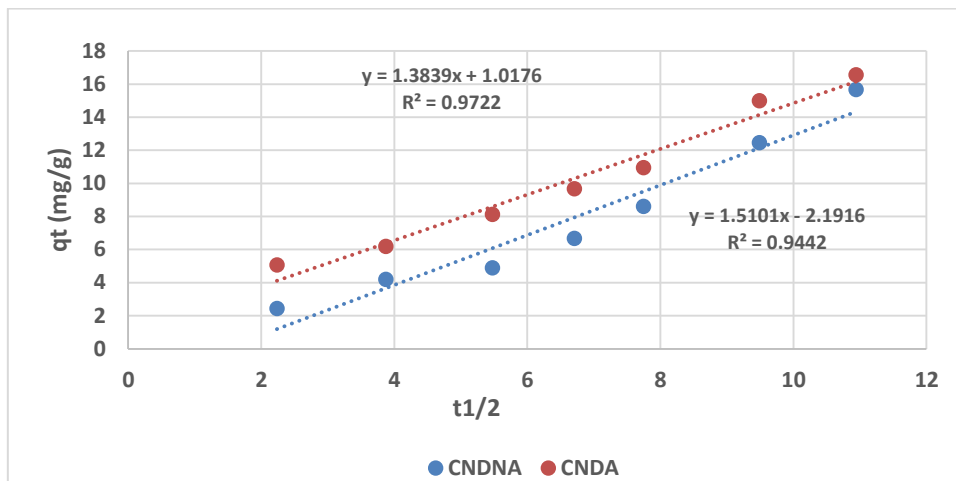


Figure II.3 : Linéarisation du modèle intraparticulaire de l'adsorption de l'ammonium sur les deux charbons (CNDNA et CNDNA)

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

II.3. Effet de la dose du charbon

Nous remarquons d'après la (figure II.4) que pour une concentration initiale constante de l'ammonium et pour un temps d'équilibre égal à 120 minutes, une augmentation de la masse du charbon de 0,1 à 1g entraîne une variation très importante de la concentration résiduelle. En effet le taux de fixation de l'élément étudié passe d'environ 65.12% et 70.54% pour une masse de 0,1g pour les deux adsorbants (non actif et actif à un taux d'environ 88.3% pour une masse de 1g. En effet la capacité d'adsorption augmente avec la masse de l'adsorbant bien que les deux charbons n'atteignent pas la saturation à cette dose. Ce comportement résulte du fait que le nombre de sites d'adsorption disponibles est d'autant plus important que la masse du charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes soit en plus. Nos résultats rejoignent ceux obtenus par (*Yadav. D et al.(2015) et Ouakouak.A, 2017*).

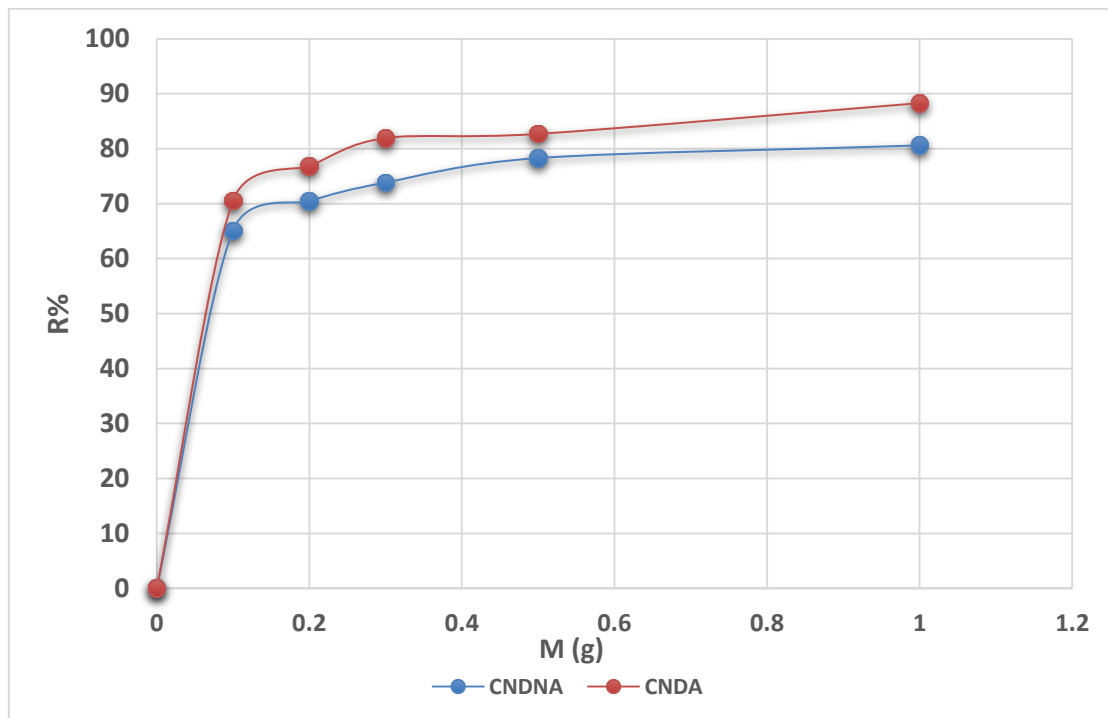


Figure II.4 : Influence de la masse du charbon actif issu de noyaux de dattes sur L'adsorption de l'ammonium

II.4. Effet de la concentration initiale en ammonium

Nous avons suivi l'efficacité de l'adsorption de l'ammonium sur les deux adsorbants en variant leur concentration initiale entre 5 à 80 mg/l pour une dose fixe de l'adsorbant de 0.5g/l. Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre (2h). Les résultats illustrés sur la

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

(figure II.5) montrent que le taux d'élimination de l'ammonium 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.

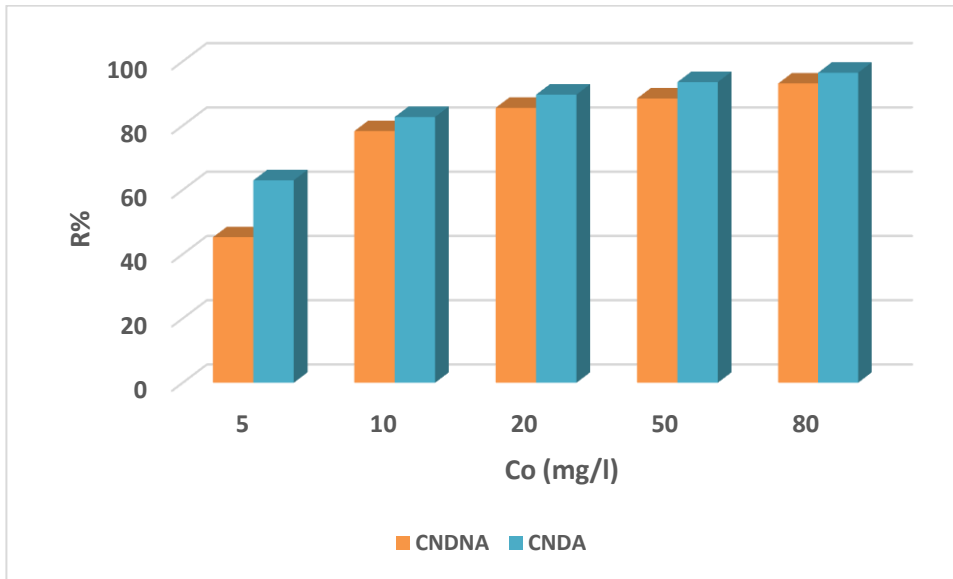


Figure II.5 : Effet de la teneur initiale en ammonium sur les rendements D'élimination de ce polluant

D'après les résultats obtenus sur la (Figure II.4) le charbon activé atteint un taux de rétention de très important quel que soit la teneur initiale de l'ammonium. 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.5. 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 de l'ammonium par les deux adsorbants (Figures II 6 et II 7) ont été traité à l'aide des équations de Langmuir, Freundlich, afin de déterminer les paramètres d'équilibre : la capacité maximum d'adsorption, les constantes d'équilibre adsorbat-adsorbant et les interactions éventuelles entre les molécules adsorbées.

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

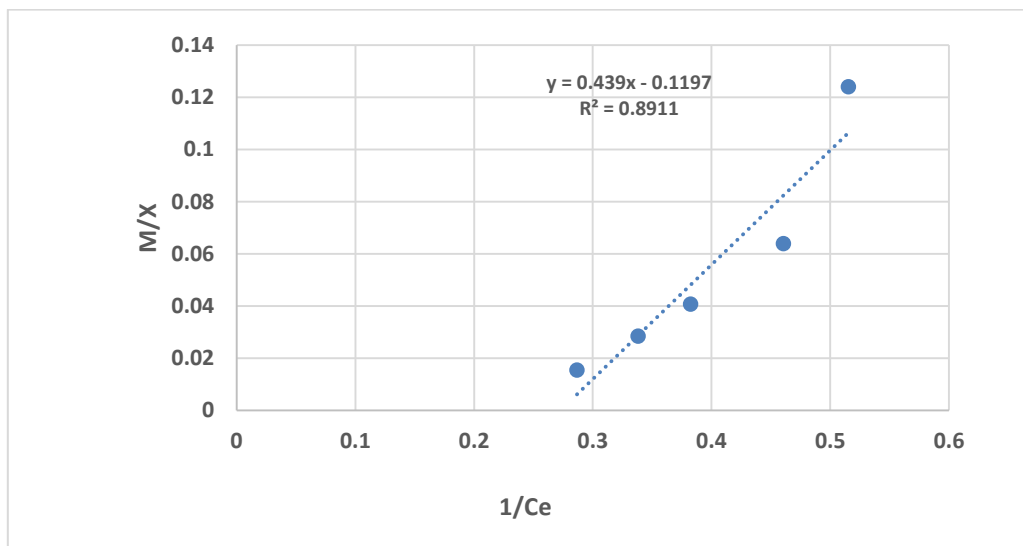
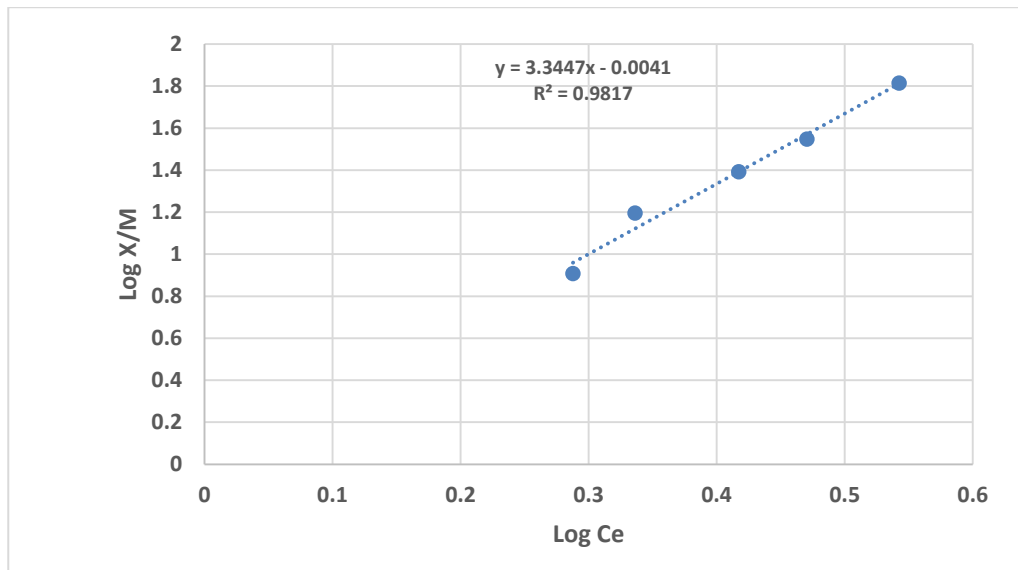
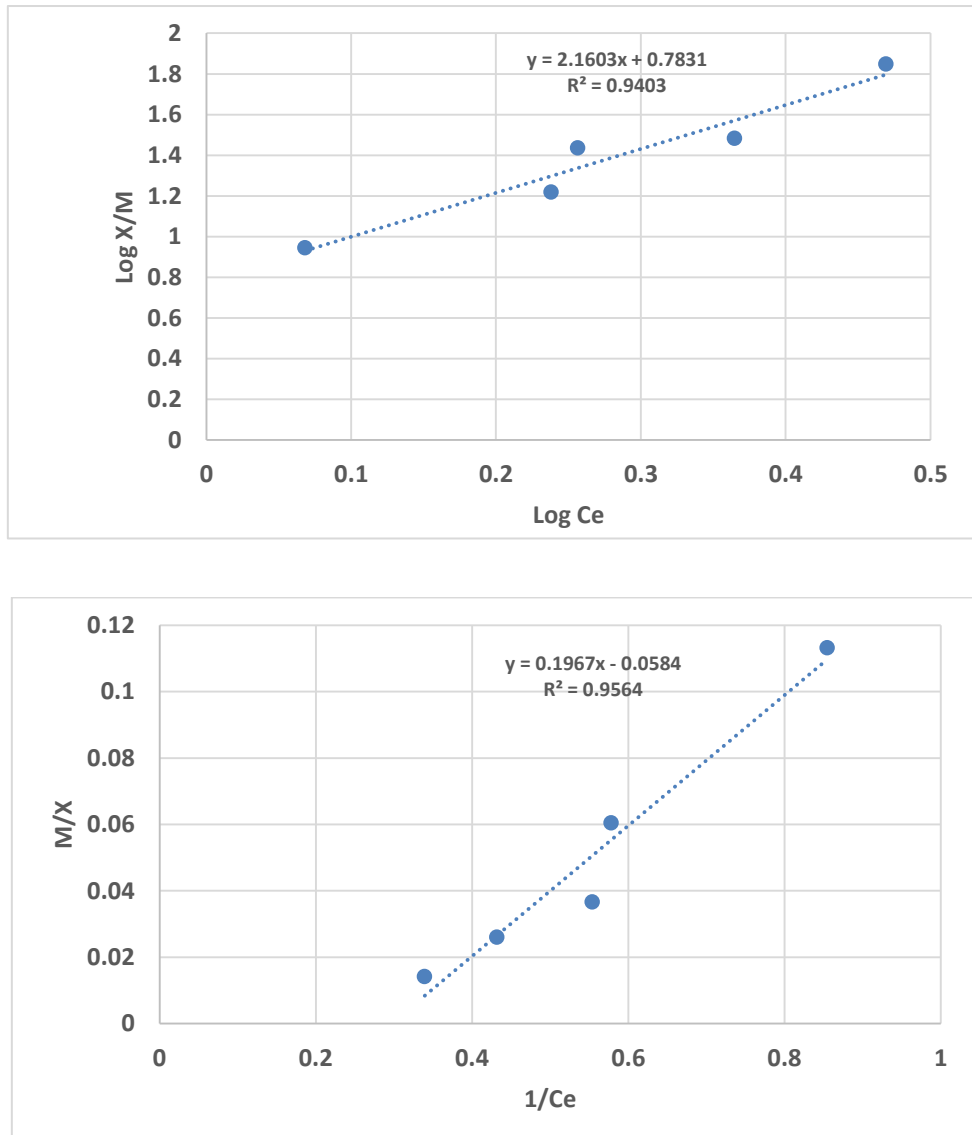


Figure II 6 : Isothermes de Freundlich et de Langmuir de l'ammonium sur
Le charbon non actif (CNDNA)

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes



**Figure II 7 : Isothermes de Freundlich et de Langmuir de l'ammonium 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 l'ammonium par les deux adsorbants.

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

Ces modèles s'accordent bien avec l'adsorption de l'ammonium 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)	0.299	0.99	0.98	8.354	0.273	0.892	0.268
Charbon actif (CNDA)	0.463	6.069	0.94	17.23	0.295	0.956	0.253

L'isotherme de Langmuir peut également être interprétée pour prédire l'affinité entre l'ammonium 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*) :

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

Où C_0 est la concentration initiale de l'ammonium (mg/L) et K_L 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 0,27- 0,25 pour les adsorbants (elles se situent dans la plage de 0 et 1), indiquant ainsi une adsorption favorable de l'ammonium sur les deux adsorbants. Les valeurs des constantes d'équilibre de Freundlich (**n**) indiquées dans le (tableau II. 2) est de 0.299 et 0.463. Selon la théorie de Freundlich (*Amer et al, 2017*), lorsque $1/n < 1$, l'isotherme d'adsorption devient favorable. Cela permet de

Chapitre II : Adsorption de l'ammonium sur des charbons actifs Issus des noyaux de dattes

confirmer que l'adsorption de l'ammonium sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes est favorable.

II.6 Conclusion

En utilisant les modèles classiques de l'adsorption (Freundlich et Langmuir), Nous avons caractérisé la capacité adsorbant de nos échantillons, nous avons constaté que ces types d'adsorbants pourraient éliminer un l'ammonium. Le charbon actif à base de noyaux de dattes avec une capacité maximale d'adsorption 17.23. mg/g, apparaît comme un adsorbant très efficace par rapport au charbon non actif dont sa capacité d'adsorption est de l'ordre de 8.35 mg/g. Il ressort de cette étude que ces charbons actifs sont des bons adsorbants et ces résultats sont intéressants et nous incitent à tester d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les eaux souterraines à travers les rejets domestiques ou industriels.

Conclusion Générale

Les noyaux de dattes forment un résidu naturel non coûteux représentant aujourd'hui un avantage majeur pour le traitement des eaux usées. En effet, il est possible de les utiliser comme des adsorbants moins onéreux et très efficaces pour l'élimination des polluants après leurs carbonisation et activation avec de l'acide phosphorique dans des conditions optimales bien définies.

L'objectif de ce travail est la valorisation des déchets végétaux, noyaux des dattes (Deglet Nour) de Biskra qui se trouve en abondance, dans la fabrication du charbon actif, pour l'utiliser comme adsorbant dans l'adsorption d'ammonium en solutions synthétiques. L'étude comparative des différents paramètres obtenus des modèles cinétiques et isothermes d'adsorption a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- ✚ Le temps d'équilibre étant 120 minutes dans tous les essais, au temps d'équilibre nous pouvons constater que le rendement d'élimination de l'ammonium pour CNDA est supérieur à celui obtenu par CNDNA.
- ✚ Le maximum d'adsorption est atteint avec un pourcentage de l'ordre de 78.3 % et 82.7% respectivement pour CNDNA et CNDA.
- ✚ Le charbon actif à base de noyaux de dattes avec une capacité maximale d'adsorption 17.23. mg/g, apparaît comme un adsorbant très efficace par rapport au charbon non actif dont sa capacité d'adsorption est de l'ordre de 8.35 mg/g.
- ✚ Le charbon activé atteint un taux de rétention de très important quel que soit la teneur initiale de l'ammonium. Ce charbon actif possède un pouvoir adsorbant meilleur que celui non actif ce qui confirme l'importance de l'activation par l'acide phosphorique
- ✚ Les modèles de Freundlich et de Langmuir s'accordent bien avec l'adsorption de l'ammonium par les deux adsorbants élaborés avec un coefficient de régression R^2 entre 0.9 et 0.98.
- ✚ Il ressort de cette étude que ces charbons actifs sont des bons adsorbants et ces résultats sont intéressants et nous incitent à tester d'autres éléments chimiques susceptibles de contaminer les eaux .

Références bibliographiques

- **Acourene, S., & Tama, M. (1997).** Caractérisation physico- chimique des principaux cultivars de dattes de la région des Zibans. *Recherche Agronomique*, 1(1), 59-66.
- **Al-Farsi, M., Alasalvar, C., Al-Abid, M., Al-Shoaily, K., Al-Amry, M., & Al-Rawahy, F. (2007).** Compositional and functional characteristics of dates, syrups, and their by- products. *Food chemistry*, 104(3), 943-947.
- **Al-Turki, S. M. (2008).** Antioxydant propriétés of Date Palm (Phoenix dactylifera L.) cultivars. *proquest ,Uk*,p 113
- **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., F. Monette et A. Azzouz. 2011.** « Effective and selective nitrate electroreduction into nitrogen trough synergistic parameter interactions ». *Electrochimica Acta*, Vol. 58, p. 276-284.
- **Bandosz, T. J. (2006).** Activated carbon surfaces in environmental remediation. Elsevier
- **Barrer, R. M. (1978).** Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic press.
- **Barreveld, W. H. (1993).** Date palm products.
- **Bennamia, A., & Messaoudi, B. (2006).** Contribution à l'étude de la composition des dattes «Deglet Nour» et «Ghars» dans le pédopaysage de la cuvette de Ouargla, mémoire de diplôme d'études supérieur en biochimie.
- **Besbes, S., Blecker, C., Deroanne, C., Drira, N. E., & Attia, H. (2004).** Date seeds: chemical composition and characteristic profiles of the lipid fraction. *Food chemistry*, 84(4), 577-584.
- **Boudechiche, L., Araba, A., Tahar, A., & Ouzrout, R. (2009).** Etude de la composition chimique des noyaux de dattes en vue d'une incorporation en alimentation animale. *Livestock Research for Rural Development*, 21(5).
- **Bougherara H, (2012)** La biodégradation par culture mixte en réacteur bath
- **Centre national d'information sur la biotechnologie. (25 février 2017).** PubChem Compound Database; CID = 16741146 Récupéré de PubChem.
- **Chaira, N., Ferchichi, A., Mrabet, A., & Sghairoun, M. (2007).** Chemical composition of the flesh and the pit of date palm fruit and radical scavenging activity of their extracts. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 10(13), 2202-2207
- **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*, 94, 402-409.
- **De Booy, J. L. (1987).** Industrial alumina chemicals (ACS monograph 184): C. Misra, American Chemical Society, Washington, DC, 1986, 165 pp., price US \$54.95 (USA), US \$65.95 (rest of world), ISBN 0-8412-0909X.
- **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

- **Derafa, G. (2014).** synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, mémoire de magister en génie des procédés université Ferhat abbas-Sétif
- **Djerbi M., (1994)-** Précis de phoeniciculteurs. FAO, 192
- **Dodds, W. K., Bouska, W. W., Eitzmann, J. L., Pilger, T. J., Pitts, K. L., Riley, A. J., Schloesser, J. T. & Thornbrugh, D. J. 2009** Eutrophication of U.S. freshwaters: analysis of potential economic damages. *Environmental Science & Technology* 43 (1), 12–19.
- **Druart, P., Husson, C., & Paul, R. (2014).** Renaturation des berges de cours d'eau et phytoremédiation. Presses Agronomiques de Gembloux. *Environnemental ,Protection*, N° 94, 402-409.
- **EPA 2016** Available from: <https://www.epa.gov/ground-water-anddrinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants> (accessed 18 July 2016).
- **Roussac.F, Roussac.A (1994).** Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes, Edition Masson.
- **Glavan, M. & Pintar, M. 2010** Impact of point and diffuse pollution sources on nitrate and ammonium ion concentrations in the Karst-influnced Temenica river. *Fresenius Environmental Bulletin* 19 (5), 1005–1014.
- **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.
- **Imane, S. A. O. U. D., & Fairouz, H. A. B. A. C. H. E. (2018).** Etude comparative de l'adsorption de Bleu de Bromothymol sur le charbon actif granulé et le charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation).
- **Ishrud, O., Zahid, M., Zhou, H., & Pan, Y. (2001).** A water- soluble galactomannan from the seeds of Phoenix dactylifera L. *Carbohydrate Research*, 335(4), 297-301.
- **Ishurd, O., Ali, Y., Wei, W., Bashir, F., Ali, A., Ashour, A., & Pan, Y. (2003).** An alkali-soluble heteroxyylan from seeds of Phoenix dactylifera L. *Carbohydrate Research*, 338(15), 1609-1612.
- **Khalifa, A., Azzouz, S., Hamdy, Z. M., El Masry, H., & Yousef, M. (1980).** Effect of source of pollen on the physical and chemical quality of" Amhat" date variety. *Agricultural Research Review*, 58(3), 15-23.
- **Loiseau P., Decau M.L. 1995.** Mineralization and organization of nitrogen, in prairiaux soils estimates at harvest from data of shoots labelled with 15N. In : *Utilisation des isotopes stales pour l'étude du fonctionnement des plantes*, INRA Editions, Paris, Les colloques de l'INRA, pp. 299-314.
- **Maatallah S. (1970).** Contribution à la valorisation de la datte algérienne .Thèse d'ingéniorat INA El Harrach,72p.
- **MARIOTTI A., 1982.** Apports de la géochimie isotopique à la connaissance du cycle de l'azote. Thèse, Paris, Univ. P. et M. Curie, 510 P. (G 8938).

- **Mengel, K.; E.A. Kirkby. 2000.** Nitrogeno. Dans : "Principios de nutrición vegetal. Capítulo 7 :305-338. I.P.I. Editeur. Bern, Suisse.
- **Meybeck M. (1989).** Carbon, Nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *Amer. J. Sci.*, 282, 401-450. Meybeck M, 1989, The quality of rivers : From pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol.*, 75, 283-309.
- **Niazi, L., Lashanizadegan, A., Sharififard, H. (2018).** Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production*, 185, 554–561. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.026
- **Ouakouak. A (2017),** Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- **Pansu M., Sarmiento M.A., Rujano M., Ablan D., Acevedo Bottner P. 2010.** Modeling Organic transformations by Micro-Organisms of Soils in six contrasting ecosystems: validation of the MOMOS model. *Global Biogeochemical Cycles*. 24:15-25.
- **PETIT, D.2012** développement d'une nouvelle approche d'enlèvement de l'azote ammoniacal des eaux usées domestiques (Doctoral dissertation, École de technologie supérieure).
- **Ratel M-O., Debrieu C. (2002).** Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique, FNDAE, hors-série n°4.
- **REJESK F, 2002.** Analyse des eaux Aspects réglementaires et techniques centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine , Bordeaux, France
- **Société royale de chimie. (2015).** Ion ammonium Récupéré de chemspider: chemspider.com
- **Tang, Y., Alam, M. S., Konhauser, K. O., Alessi, D. S., Xu, S., Tian, W. & Liu, Y.2019** Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater. *Journal of Cleaner Production* 209, 927–936.
- **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.
- **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>.
- **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.