

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

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم الهندسة المدنية والري

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en : Hydraulique

Spécialité (Option) : Sciences Hydrauliques

**Les nitrates dans les eaux souterraines de la
région de Biskra et possibilités de traitement**

Présentée par :

Oussama KHELIEL

Soutenue publiquement le : 18/12/2018

Devant le jury composé de :

Dr. Saadia GUERGAZI	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Leila YUCEF	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. Fateh SEKIOU	Maître de Conférences 'A'	Examineur	Université d'Oum El-Bouaghi
Dr. Sofiane SAGGAÏ	Maître de Conférences 'A'	Examineur	Université de Ouargla

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier tous les gens qui ont contribué scientifiquement à l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie, tout d'abord, Madame Leila YUCEF ; Professeur à l'université de Biskra, ma directrice de thèse, qui m'a accordé sa confiance en me proposant ce sujet et m'a guidée tout au long de cette étude. Je suis entièrement reconnaissant des compétences, des bons conseils, des encouragements qu'elle m'a transmis pendant mes études de Magister et de Doctorat. Plus particulièrement, je la remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanent.

Je tiens à remercier tous les membres de mon jury. Je remercie vivement Madame Saadia GUERGAZI ; Professeur à l'université de Biskra et directrice du laboratoire LARHYSS, qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche et pour l'honneur qu'elle me fait en présidant de jury de soutenance de cette thèse. J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Fateh SEKIOU ; Maître de conférences 'A' à l'université Larbi Ben M'Hidi Oum El-Bouaghi, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner et à Monsieur Sofiane SAGGAÏ ; Maître de conférences 'A' à l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour avoir accepté de juger ce travail et participé au jury de soutenance de cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier la chef de l'équipe «Traitement des eaux (Laboratoire LARHYSS)» à l'époque de démarrage des travaux de cette thèse, Madame Samia ACHOUR ; Professeur à l'université de Biskra de m'y avoir accueilli.

Mes remerciements sont adressés à monsieur Abdelkader Ouakouak ; Maître de conférences 'B' à l'université d'Echahid Hamma Lakhdar El-Oued, pour son aide au cours de la réalisation de l'échantillonnage des eaux et à monsieur le Professeur Noureddine HAMDI ; directeur de l'institut supérieur des sciences et techniques des eaux de Gabès-Tunisie, pour son accueil et sa coopération au niveau du laboratoire de l'institut afin de réaliser mon stage.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes amis, pour leur soutien et encouragements.

Je remercie ma famille qui m'a encouragé pendant les périodes les plus dures, de même que ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

Résumé

La région de Biskra est située dans la zone Nord-Est du Sahara septentrional et recèle d'importantes ressources en eaux souterraines. Ces dernières années, un essor économique, particulièrement agricole a eu lieu, ce qui a entraîné, d'une part l'accroissement des besoins en eaux et a provoqué d'autre part la dégradation de la qualité de certaines ressources en eaux.

Les objectifs de cette étude visant, au début à analyser la qualité des eaux souterraines et à déterminer l'ampleur de la pollution nitrique dans ces eaux. Puis, tester le traitement des eaux souterraines chargées en NO_3^- par le procédé d'adsorption sur les argiles et sur les charbons actifs.

L'analyse des résultats de la qualité physico-chimique montre que les caractéristiques minérales des eaux souterraines de la région d'étude sont globalement médiocres. La profondeur de la nappe a une influence directe sur le contenu en nitrates des eaux souterraines. Les nappes superficielles sont menacées par la pollution azotée et de ce fait quelques points d'eau présentent une concentration élevée en nitrates ($> 50 \text{ mg/l}$).

Les essais d'élimination des nitrates ont montré que le charbon actif commercial est plus efficace que les deux bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées et les teneurs résiduelles en nitrates sont conformes à la norme de l'OMS (50 mg/l) pour les fortes doses de charbon actif (50 g/l), tandis que les charbons actifs préparés ont pratiquement une faible efficacité. Pour les bentonites, les meilleurs rendements sont obtenus avec la bentonite commerciale, et l'activation chimique a amélioré la capacité d'adsorption des bentonites vis-à-vis de nitrates. Les paramètres opératoires testés étant le pH du milieu, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale en nitrates, et la présence des éléments minéraux dans l'eau traitée influent de manière plus au moins importante sur le pouvoir adsorbant des nitrates sur chaque matériau testé. La présence des anions SO_4^{2-} , Cl^- dans l'eau traitée inhibe l'adsorption des nitrates, alors que la dureté hydrométrique (Ca^{2+} et Mg^{2+}) perturbe moins l'adsorption des ions NO_3^- .

Mots clés : Nitrates, eaux souterraines, adsorption, bentonite, charbon actif, minéralisation.

Abstract

The Biskra region is located in the North Eastern part of the Northern Sahara and contains important groundwater resources. In recent years, a boom in the economy, especially in agriculture, has led to increased water requirements and to quality degradation of some groundwater.

The objectives of this study, aimed at initially analyzing the physico-chemical quality of groundwater and to determine the extent of nitric pollution in these waters. Then, test the treatment of groundwater loaded with NO_3^- ions by the adsorption process on clays and activated carbons.

The analysis of the physico-chemical quality results shows that the mineral characteristics of the groundwaters in the study area are generally poor. The depth of the aquifer has a direct influence on the nitrate content of the groundwater. The shallow groundwater's are threatened with nitrogen pollution and therefore some water points have a high concentration of nitrate ($> 50 \text{ mg/l}$).

Nitrate removal tests have shown that commercial activated charcoal is more efficient than raw and activated bentonites, of Mostaganem and commercial and the residual concentrations of nitrate are in accordance with the WHO standard (50 mg/l) for high doses of a commercial activated charcoal (50 g/l), while activated carbons prepared have virtually no effectiveness. For bentonites, the best yields are obtained with commercial bentonite, and chemical activation has improved the adsorption capacity of bentonites towards nitrates. Operating parameters tested as pH of the medium, the dose of the adsorbent, the initial nitrate concentration, and the presence of minerals in the treated water affect considerably the efficiency of adsorption of nitrates on each material tested. The presence of SO_4^{2-} and Cl^- anions in the treated water inhibits the adsorption of nitrate, while the hydrometric hardness (Ca^{2+} and Mg^{2+}) disturbs less the adsorption of NO_3^- ions.

Key words: Nitrates, groundwater, adsorption, bentonite, activated carbon, mineralization.

ملخص

تقع منطقة بسكرة في الجزء الشمالي الشرقي من الصحراء الشمالية وتحتوي على موارد مائية جوفية معتبرة. في السنوات الأخيرة، إزدهار الإقتصاد خاصة الزراعي أدى إلى زيادة ا لإحتياجات من المياه من جهة ومن جهة أخرى إلى تدهور نوعية بعض المصادر المائية.

تهدف هذه الدراسة في البداية إلى تحليل نوعية المياه الجوفية وتحديد مدى تلوثها بالنترات. من ثم إختبار معالجة المياه الجوفية التي تحتوي على تراكيز مرتفعة من النترات بواسطة عملية الإمتزاز على الطين وعلى الكربون المنشط. بينت نتائج التحاليل الفيزيوكيميائية أن الخصائص المعدنية للمياه الجوفية للمنطقة هي دون المتوسط بشكل عام وأن عمق الطبقات الجوفية له تأثير مباشر على محتوى النترات في المياه الجوفية. المياه الجوفية للطبقة العليا مهددة بالتلوث الآزوتي حيث تحتوي بعض مياه الآبار تراكيز مرتفعة من النترات (50 مغ/ل) .

أظهرت نتائج تجارب إزالة النترات فعالية الكربون التجاري مقارنة ببنتونيت مستغانم وبالبنتونيت التجاري كما أن تراكيز النترات المتبقية بعد عملية المعالجة كانت وفق مقاييس منظمة الصحة العالمية (50 مغ/ل) عند إستعمال كميات كبيرة من الكربون المنشط (50 غ/ل). في حين أن فعالية الكربون المحضر كانت ضعيفة. بخصوص البنتونيت ، أحسن مردود تحصل عليه كان بإستعمال البنتونيت التجاري و التفعيل الكيميائي حسن من قدرة البنتونيت على إمتزاز النترات. العوامل المؤثرة على عملية الإمتزاز كالأس الهيدروجيني للوسط، كمية المادة المازة، التركيز الأولي للنترات ووجود العناصر المعدنية في المياه المعالجة تؤثر بشكل كبير على فعالية إمتزاز النترات على كل مادة تم إختبارها. وقد أدى وجود أيونات Cl^- و SO_4^{2-} في الماء المعالج إلى إضعاف إمتزاز النترات، في حين أن عسر الماء (Ca^{2+} و Mg^{2+}) يؤثر بدرجة أقل على إمتزاز أيونات NO_3^- .

الكلمات المفتاحية: النترات، المياه الجوفية، الإمتزاز، البنتونيت، الكربون المنشط، التمعدن.

Table des matières

Remerciements	I
Résumé.....	II
Abstract	II
ملخص.....	III
Liste des abréviations.....	vii
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xvi
Introduction générale	1
Partie I. Etude bibliographique	
Chapitre 1. Données générales sur les nitrates	
1.1. Introduction	5
1.2. Les nitrates	5
1.3. Caractéristiques de l'ion nitrate	5
1.4. Sources des nitrates.....	7
1.4.1. Sources des nitrates dans l'atmosphère.....	7
1.4.2. Sources des nitrates dans les sols.....	8
1.5. Lixiviation de nitrates vers les eaux souterraines	9
1.6. Les conséquences de la pollution nitrique.....	10
1.6.1. Eutrophisation	11
1.6.2. Les conséquences de l'ingestion des nitrates sur la santé humaine.....	12
1.6.2.1. Effets directs	13
1.6.2.1.1. Méthémoglobinémie.....	13
1.6.2.1.2. Risque carcinogène.....	13
1.6.2.2. Effets indirects	13
1.7. Normes de potabilité de l'eau	14
1.7.1. Norme algérienne.....	14
1.7.2. Norme de l'OMS	14
1.7.3. Norme européenne.....	14
1.7.4. Norme française	14
1.7.5. Norme américaine.....	14
1.8. Taux de pollution des eaux naturelles en Algérie par les nitrates	15
1.8.1. Les eaux souterraines	15
1.8.2. Les eaux de surface.....	17

1.9. Conclusion.....	20
Chapitre 2. Généralités sur l'adsorption	
2.1. Introduction	21
2.2. Généralité sur le phénomène d'adsorption	21
2.2.1. Facteurs influençant l'adsorption	23
2.2.1.1. Température du milieu	23
2.2.1.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	23
2.2.1.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant	23
2.2.1.3.1. Surface spécifique	24
2.2.1.3.2. Polarité	24
2.2.1.3.3. Porosité.....	24
2.2.1.4. pH	24
2.2.2. Cinétiques d'adsorption	24
2.2.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	26
2.2.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	26
2.2.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire.....	26
2.2.3. Isothermes d'adsorption	27
2.2.3.1. Capacité d'adsorption.....	27
2.2.3.2. Concept d'isotherme d'adsorption	27
2.2.3.2.1. Isotherme de Langmuir	27
2.2.3.2.2. Isotherme de Freundlich.....	28
2.3. Matériaux adsorbants.....	28
2.3.1. Les argiles	29
2.3.1.1. Structure des minéraux argileux	29
2.3.1.1.1. Couche tétraédrique.....	29
2.3.1.1.2 Couche octaédrique	30
2.3.1.2. Classification des argiles.....	30
2.3.1.2.1. Type de feuillet	30
2.3.1.2.1.1. Minéraux de type 1:1	30
2.3.1.2.1.2. Minéraux du type 2:1	30
2.3.1.2.1.3. Minéraux du type 2:1:1	30
2.3.1.2.2. Charge du feuillet	31
2.3.1.3. Les argiles bentonitiques.....	32
2.3.1.3.1. Activation des argiles bentonitiques	34
2.3.1.3.2. Mode d'adsorption des ions sur la surface d'argile.....	34
2.3.2. Charbon actif.....	34

2.3.2.1. Propriétés et caractéristiques du charbon actif	36
2.3.2.2. Mise en œuvre du charbon actif.....	37
2.4. Synthèse des travaux d'élimination des nitrates par adsorption	38
2.4.1. Sur les argiles	38
2.4.2. Sur le charbon actif.....	40
2.5. Conclusion.....	46

Partie II. Etude expérimentale

Chapitre 1. Matériel et Méthodes

1.1. Introduction	47
1.2. Echantillonnage des eaux souterraines de la région de Biskra	47
1.3. Méthodes de dosage.....	49
1.3.1. Dosage des nitrates	49
1.3.1.1. Principe de dosage des nitrates par spectrophotométrie en UV	49
1.3.1.2. Courbe d'étalonnage.....	50
1.3.1.3. Détermination de la teneur en nitrates dans un échantillon d'eau	50
1.3.2. Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau.....	51
1.3.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH).....	51
1.3.2.2. Conductivité électrique (CE)	51
1.3.2.3. Titre alcalimétrique complet (TAC).....	51
1.3.2.4. Titre hydrométrique (TH)	51
1.3.2.5. Dosage du calcium $[Ca^{2+}]$	51
1.3.2.6. Détermination de la teneur en magnésium $[Mg^{2+}]$	51
1.3.2.7. Dosage du chlorure $[Cl^-]$	51
1.3.2.8. Dosage des sulfates $[SO_4^{2-}]$	52
1.3.2.9. Dosage des phosphates $[PO_4^{3-}]$	52
1.3.2.10. Dosage du sodium $[Na^+]$ et du potassium $[K^+]$	52
1.4. Logiciels utilisés	54
1.4.1. Système d'information géographique SIG 10.1	54
1.4.2. Diagrammes (version 6.0)	54
1.4.2.1. Diagramme de Piper	55
1.4.2.2. Diagramme de Schöeller-Berkaloff.....	56
1.5. Qualité physico-chimique des eaux à traiter	57
1.6. Adsorbants utilisés.....	57
1.6.1. Bentonites.....	57
1.6.1.1. Bentonite de Mostaganem (BM)	57
1.6.1.2. Bentonite commerciale (BC)	58

1.6.1.3. Activation des bentonites utilisées ; Mostaganem et commerciale	59
1.6.2. Charbons actifs	60
1.6.2.1. Charbon actif en grains commercial (CAG)	60
1.6.2.2. Charbons actifs des noyaux d'olives	60
1.6.2.2.1. Préparation du charbon brut en grains (CAG-B).....	60
1.6.2.2.2. Activation chimique par l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	61
1.6.2.2.3. Activation chimique par le chlorure du zinc (ZnCl ₂).....	62
1.7. Caractérisation des adsorbants testés.....	63
1.7.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	63
1.7.1.1. Caractérisation des argiles par diffraction des rayons X (DRX)	64
1.7.1.2. Caractérisation du charbon actif par diffraction des rayons X (DRX).....	67
1.7.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	67
1.7.2.1. Caractérisation des argiles par spectroscopie infrarouge (IR)	68
1.7.2.2. Caractérisation du charbon actif par spectroscopie infrarouge (IR).....	72
1.8. Description des essais d'adsorption.....	73
1.8.1. Cinétique d'adsorption des nitrates	73
1.8.2. Effet du pH de traitement	74
1.8.3. Effet de la dose de l'adsorbant.....	74
1.8.4. Effet de la présence des ions minéraux	74
1.9. Conclusion.....	74
Chapitre 2. Hydrochimie des eaux souterraines de la région de Biskra et risque de la pollution nitrique	
2.1. Introduction	75
2.5. Conclusion.....	76
Chapitre 3. Traitement des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur les argiles	
3.1. Introduction	79
3.4. Conclusion.....	80
Chapitre 4. Traitement des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur les charbons actifs	
4.1. Introduction	165
4.2. Résultats et discussion	165
4.2.1. Elimination des nitrates par adsorption sur les charbons actifs en grains des noyaux d'olives.....	165
4.2.1.1. Cinétique d'adsorption des nitrates	165
4.2.1.2. Effet de la dose de charbon actif préparé	166

4.2.2. Elimination des nitrates par adsorption sur le charbon actif commercial (CAG).....	168
4.2.2.1. Cinétique d'adsorption des nitrates	168
4.2.2.2. Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption des nitrates.....	170
4.2.2.3. Diffusion des nitrates à travers le charbon actif commercial (CAG)	172
4.2.2.4. Influence des ions minéraux sur l'adsorption des nitrates	173
4.2.2.5. Effet de la dose de charbon actif commercial (CAG)	175
4.2.2.6. Isothermes d'adsorption	176
4.2.2.7. Effet du pH de traitement	178
4.2.2.8. Récapitulation et comparaison des résultats obtenus (Effet de la dose de CAG et du pH)	180
4.4. Conclusion.....	182
Conclusion générale.....	189
Production scientifique dans la cadre de la thèse	192
Références Bibliographiques.....	193

Liste des abréviations

- **[Ads]** : Dose introduite de l'adsorbant en g/l.
- **Å** : Angström.
- **Abs** : Absorbance.
- **ADE** : Algérienne Des Eaux.
- **AEP** : Alimentation en eau potable.
- **ANRH** : Agence Nationale des Ressources Hydrauliques.
- **b** : Constante de Langmuir.
- **BC** : Bentonite commerciale.
- **BCA** : Bentonite commerciale activée.
- **BCB** : Bentonite commerciale brute.
- **BI (%)** : Balance ionique en pourcentage.
- **BM** : Bentonite de Mostaganem.
- **BMA** : Bentonite de Mostaganem activée.
- **BMB** : Bentonite de Mostaganem brute.
- **C₀** : Concentration initiale de l'adsorbat exprimée en mg/l.
- **CA** : Charbon actif.
- **CAF** : Charbon actif en fibre.
- **CAG** : Charbon actif en grains.
- **CAG-B** : Charbon actif brut en grains.
- **CAG-H₂SO₄** : Charbon granulaire activé par H₂SO₄.
- **CAG-ZnCl₂** : Charbon granulaire activé par ZnCl₂.
- **CAP** : Charbon actif en poudre.
- **CE** : Communauté Européenne.
- **Ce** : Concentration adsorbée à l'équilibre exprimée en mg/l.
- **CE** : Conductivité électrique exprimée en mS/cm ou µS/cm.
- **CEC** : Capacité d'échange cationique en meq/g.
- **CEF** : Charge électrique du feuillet.
- **CERTE** : Centre de Recherches et des Technologies des Eaux.
- **C_{N-NO₃}** : Concentration d'azote de nitrates (N-NO₃) exprimée en mg/l.
- **CPB** : Charbon de pailles de blé.
- **CPM** : Charbon de pailles de moutarde.
- **C_r** : Concentration résiduelle en nitrates exprimée en mg/l.
- **C_t** : Concentration adsorbée à l'instant t en mg/l.

- **D** : Diamètre de pore en Å.
- **d** : Distance entre les plans réticulaires en Å.
- **DEDMA** : Dodécyléthyltriméthylammonium.
- **DJA** : Dose journalière admissible.
- **DODMA** : Dioctadécyltriméthylammonium.
- **DRX** : Diffraction des rayons X.
- **E251** : Nitrate de sodium (NaNO_3).
- **E252** : Nitrate de potassium (KNO_3).
- **EDTA** : Acide éthylènediamine tétracétique.
- **EIF** : Espace interfoliaire exprimé en Å.
- **ENOF** : Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux et des Substances Utiles.
- **ET** : Ecart type.
- $^{\circ}\text{F}$: Degré français.
- **F1** : Forage désigné par GH43.
- **F2** : Forage désigné par GH52.
- **HDPy** : Hexadécylpyridinium.
- **HDTMA** : Hexadécyltriméthylammonium.
- **INERIS** : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.
- **IR** : Infrarouge.
- **JORA** : Journal Officiel de la République Algérienne.
- **K₁** : Constante de la vitesse du modèle pseudo premier ordre en l/min.
- **K₂** : Constante de la vitesse du modèle pseudo second ordre g/min.mg.
- **K_d** : Coefficient de diffusion.
- **K_F** : Constante de Freundlich.
- **K_F** : Coefficient de transfert.
- **LARHYSS** : Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface.
- **Max** : Valeur maximale.
- **Min** : Valeur minimale.
- **Moy** : Valeur moyenne.
- **1/n** : Constante caractérisant l'affinité de l'adsorbant.
- **n** : Nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction.
- **N^o** : Numérotation des points d'eau.
- **N_F** : Nombre de forages.
- **NOG** : Noyaux d'olives granulaires.
- **NO_x** : Oxyde d'azote.
- **OMS** : Organisation Mondiale de la Santé.
- **ORS** : Observatoire Régional de la Santé.

- **PDF-ICDD** : Powder diffraction file - International Center for Diffraction Data.
- **pH** : Potentiel d'hydrogène.
- **pH_{pzc}** : pH du point de charge nulle.
- **P-Inf (%)** : Pourcentage des valeurs mesurées du paramètre physicochimique inférieur aux normes de potabilité.
- **Pot** : Potentiel exprimé en mv.
- **P-Sup (%)** : Pourcentage des valeurs mesurées du paramètre physicochimique supérieur aux normes de potabilité.
- **Q** : Capacité d'adsorption de l'adsorbant en mg/g.
- **q_e** : Quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en mg/g.
- **q_{e-Cal1}** : Quantité de nitrates calculée par le modèle du pseudo premier ordre en mg/g.
- **q_{e-Cal2}** : Quantité de nitrates calculée par le modèle du pseudo second ordre en mg/g.
- **q_m** : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en mg/g.
- **q_t** : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g.
- **Rap** : Rapports massiques d'activation (Acide/Bentonite).
- **RPM** : Révolutions par minute.
- **SA** : Sans ajustement du pH.
- **SIG** : Système d'information géographique 10.1.
- **S_s** : Surface spécifique en m²/g.
- **t** : Temps d'agitation en minutes.
- **T°** : Température en °C.
- **Ta** : Temps d'activation en minutes.
- **TAC** : Titre alcalimétrique complet exprimé en méq/l ou °F.
- **TH** : Titre hydrométrique exprimé en °F.
- **UNEP** : Programme des Nations Unies pour l'Environnement.
- **USEPA**: United States Environmental Protection Agency.
- **V_p** : Volume poreux en cm³/g.
- **WHO**: World Health Organization.
- **Xi** : Paramètre analysé.
- **θ** : Angle de diffraction ou l'angle de Bragg en degré.
- **λ** : Longueur d'onde en nm.

Liste des figures

Figure 1 : Faciès chimique de l'anion nitrate ((a) : distribution équivalente des charges sur les atomes d'oxygène du nitrate et (b) : structure chimique de la complexe nitrate/eau) (Oluyomi et al, 2008)	6
Figure 2 : Schéma de synthèse illustratif de l'influence de l'atmosphère sur les transformations des composés aérosols (Morin, 2008).....	7
Figure 3 : La pollution nitrique des sols et des eaux souterraines (Bonton, 2010).....	10
Figure 4 : Phénomènes d'eutrophisation (a : algues au fond des cours d'eau, b : végétaux supérieurs, c : marrée verte et d : asphyxie des poissons) (Adriano, 1992 ; Ménesguen, 2003)	11
Figure 5 : Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption (Laurette, 2004).....	21
Figure 6 : Schéma simplifié montrant la différence entre la physisorption et la chimisorption (Laurette, 2004).....	22
Figure 7 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Manole Creanga, 2007)	25
Figure 8 : Structure d'une couche tétraédrique (Clauer et Chaudhuri, 1995)	29
Figure 9 : Structure d'une couche octaédrique (Clauer et Chaudhuri, 1995)	30
Figure 10 : Représentation schématique de la structure de la smectite (Clauer et Chaudhuri, 1995)	32
Figure 11 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux (Bouchet et al, 2000).....	33
Figure 12 : Représentation schématique des groupements fonctionnels du charbon actif (Mattson et Mark, 1971)	35
Figure 13 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif (Kania, 2010).....	36
Figure 14 : Localisation des points d'eau échantillonnés dans les trois communes : Biskra, Tolga et El-Ghrous (Février 2015 au Juin 2016).....	48
Figure 15 : Spectrophotomètre UV-visible utilisé pour le dosage des nitrates	49
Figure 16 : Courbe d'étalonnage de la mesure des teneurs en nitrates ($\lambda = 220$ nm).....	50
Figure 17 : Diagramme de Piper (Simler, 2014)	55
Figure 18 : Diagramme de Schöeller-Berkaloff (Simler, 2014).....	56
Figure 19 : Montage utilisé pour l'activation chimique de la bentonite	59
Figure 20 : Protocole de préparation du charbon actif en grains (CAG-H ₂ SO ₄) (Yavuz et al, 2010)	61
Figure 21 : Protocole de préparation du charbon actif en grains (CAG-ZnCl ₂) (Naib, 2007)	62
Figure 22 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires	63
Figure 23 : Diffractomètre X'Pert PRO MPD (Technopole de Borj Cédria (CERTÉ-Tunisie, 2017)) ..	64
Figure 24 : Diffractogrammes (RX) de la bentonite de Mostaganem brute (BMB) et activée (BMA5)..	66
Figure 25 : Diffractogrammes (RX) de la bentonite commerciale brute (BCB) et activée (BCA2)	66

Figure 26 : Diffractogramme (RX) du charbon actif en grains (CAG) (produit Sigma-Aldrich)	67
Figure 27 : Différentes régions du spectre infrarouge (cm^{-1}) et les longueurs d'ondes (μm) correspondantes (Andrieux, 2010).....	68
Figure 28 : Spectromètre IR Spectrum 2 de Perkin Elmer (Technopole de Borj Cédria (CERTE-Tunisie, 2017)).....	68
Figure 29 : Spectres (IR) de la bentonite de Mostaganem brute (BMB) et activée (BMA5).....	69
Figure 30 : Spectres (IR) de la bentonite commerciale brute (BCB) et activée (BCA2)	69
Figure 31 : Spectre IR du charbon actif en grains commercial (CAG)	72
Figure 32 : Exemple de fonctions oxygénées présentées sur la surface d'un charbon actif (Kania, 2010).....	72
Figure 33 : Etapes des essais d'adsorption (a : agitation et b : filtration sous vide).....	73
Figure 34 : Cartes du pH des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous.....	80
Figure 35 : Cartes du pH des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	81
Figure 36 : Cartes de la conductivité (mS/Cm) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	83
Figure 37 : Cartes de la conductivité (mS/Cm) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous.....	84
Figure 38 : Cartes du calcium (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	87
Figure 39 : Cartes du calcium (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	88
Figure 40 : Cartes du magnésium (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	89
Figure 41 : Cartes du magnésium (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	90
Figure 42 : Cartes du sodium (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	92
Figure 43 : Cartes du sodium (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	93
Figure 44 : Cartes du potassium (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	94
Figure 45 : Cartes du potassium (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	95
Figure 46 : Cartes du chlorure (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	97

Figure 47 : Cartes du chlorure (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	98
Figure 48 : Cartes des sulfates (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	99
Figure 49 : Cartes des sulfates (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	100
Figure 50 : Cartes des bicarbonates (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	102
Figure 51 : Cartes des bicarbonates (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	103
Figure 52 : Cartes des nitrates (mg/l) des forages d'eau de la nappe du miopliocène dans les deux communes Biskra et El-Ghrous	106
Figure 53 : Cartes des nitrates (mg/l) des forages d'eau de la nappe de l'éocène inférieur dans les deux communes Tolga et El-Ghrous	107
Figure 54 : Caractérisation des eaux de forages du miopliocène des communes de Biskra et El-Ghrous selon le diagramme de Piper (en meq/l)	109
Figure 55 : Caractérisation des eaux de forages de l'éocène inférieur des communes de Tolga et El-Ghrous selon le diagramme de Piper (en meq/l)	110
Figure 56 : Caractérisation des eaux de forages du miopliocène des communes de Biskra et El-Ghrous selon le diagramme de Schöeller-Berkaloff	112
Figure 57 : Caractérisation des eaux de forages de l'éocène inférieur de la commune de Tolga selon le diagramme de Schöeller-Berkaloff	113
Figure 58 : Caractérisation des eaux de forages de l'éocène inférieur de la commune d'El-Ghrous selon le diagramme de Schöeller-Berkaloff	114
Figure 59 : Cinétiques d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1g/l)	120
Figure 60 : Cinétiques d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1g/l)	121
Figure 61 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1g/l)	125
Figure 62 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1g/l)	126
Figure 63 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1g/l)	127
Figure 64 : Modèle cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1g/l)	128

Figure 65 : Modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)...	130
Figure 66 : Modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)...	131
Figure 67 : Modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	132
Figure 68 : Modèle cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	133
Figure 69 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	137
Figure 70 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	138
Figure 71 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	139
Figure 72 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des nitrates de l'eau de forage F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	140
Figure 73 : Adsorption de NO_3^- , TH, Cl ⁻ et SO_4^{2-} des eaux souterraines (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée à l'équilibre (Dose de bentonite = 1 g/l)	145
Figure 74 : Adsorption de NO_3^- , TH, Cl ⁻ et SO_4^{2-} des eaux souterraines (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée à l'équilibre (Dose de bentonite = 1 g/l)	146
Figure 75 : Influence du pH de traitement (pH 4, 6, 7, 9, et 10) sur l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	148
Figure 76 : Influence du pH de traitement (pH 4, 6, 7, 9, et 10) sur l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) sur la bentonite commerciale brute et traitée (Dose de bentonite = 1 g/l)	149
Figure 77 : Influence de la dose de la bentonite de Mostaganem brute et traitée (BMB et BMA1, 2, 3, 4, 5, 6 ; $[\text{BM}] = 0,1, 0,2, 0,4, 1, 2$ et 4 g/l) sur l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$).....	152

Figure 78 : Influence de la dose de la bentonite commerciale brute et traitée (BCB et BCA1, 2, 3, 4, 5, 6 ; [BC]= 0,1, 0,2, 0,4, 1, 2 et 4 g/l) sur l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0= 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0= 177 \text{ mg/l}$).....	153
Figure 79 : Rendements maxima de la dénitrification des eaux souterraines (F1 et F2) sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et traitées (Dose de bentonite = 1 g/l)	155
Figure 80 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (BMB, BMA2 et BMA5) selon l'isotherme de Langmuir	159
Figure 81 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur la bentonite commerciale brute et traitée (BCB, BCA2 et BCA4) selon l'isotherme de Langmuir	160
Figure 82 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur la bentonite de Mostaganem brute et traitée (BMB, BMA2 et BMA5) selon l'isotherme de Freundlich ..	161
Figure 83 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur la bentonite commerciale brute et traitée (BCB, BCA2 et BCA4) selon l'isotherme de Freundlich	162
Figure 84 : Cinétiques d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur les charbons actifs préparés à partir des noyaux d'olives ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$)	166
Figure 85 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) en fonction de la dose de charbon actif préparé à partir des noyaux d'olives ($[\text{CAG}] = 0,1 \text{ à } 4 \text{ g/l}$).....	167
Figure 86 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F2) en fonction de la dose de charbon actif des noyaux d'olives traité par ZnCl_2 ($[\text{CAG-ZnCl}_2]= 0,1 \text{ à } 50 \text{ g/l}$)	167
Figure 87 : Cinétiques d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$)	168
Figure 88 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption des nitrates des eaux de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0= 125 \text{ mg/l}$) et F2 ($[\text{NO}_3^-]_0= 177 \text{ mg/l}$) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$)	170
Figure 89 : Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption des nitrates des eaux de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0= 125 \text{ mg/l}$) et F2 ($[\text{NO}_3^-]_0= 177 \text{ mg/l}$) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$)	171
Figure 90 : Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des nitrates des eaux de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0= 125 \text{ mg/l}$) et F2 ($[\text{NO}_3^-]_0= 177 \text{ mg/l}$) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$).....	172
Figure 91 : Adsorption de NO_3^- , TH , SO_4^{2-} et Cl^- des eaux de forage (F1 ; $[\text{NO}_3^-]_0= 125 \text{ mg/l}$ et F2 ; $[\text{NO}_3^-]_0= 177 \text{ mg/l}$) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$)	173
Figure 92 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) en fonction de la dose de charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 0,1 \text{ à } 50 \text{ g/l}$)	175
Figure 93 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif commercial (CAG) selon les isothermes de Langmuir et de Freundlich.....	177
Figure 94 : Influence du pH de traitement (pH 4, 6, 7, 9, et 10) sur l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 4 \text{ et } 50 \text{ g/l}$)	178

Figure 95 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux testées (F1 et F2) en fonction du pH de traitement pour les deux doses utilisées du charbon actif commercial (CAG) de 4 et 50 g/l (SA (Sans ajustement du pH) = pH de l'eau brute (pH F1= 7,25 et pH F2= 7,14)).....	181
Figure 96 : Evolution des teneurs résiduelles en nitrates dans les eaux testées (F1 et F2) en fonction du pH de traitement pour les deux doses utilisées du charbon actif commercial (CAG) de 4 et 50 g/l (SA (Sans ajustement du pH) = pH de l'eau brute (pH F1= 7,25 et pH F2 = 7,14)).....	181
Figure 97 : Comparaison entre les rendements optima de la cinétique d'adsorption des nitrates obtenus pour chaque adsorbant dans les deux milieux de dilution	183
Figure 98 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) en fonction de la dose de l'adsorbant (Dose de l'adsorbant = 0,1 à 4 g/l)	185
Figure 99 : Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenues pour chaque eau traitée et pour chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 4 g/l)	186
Figure 100 : Comparaison entre les teneurs résiduelles obtenues par utilisation du CAG (Dose de l'adsorbant = 50 g/l)	186

Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux engrais azotés utilisés en agriculture (INERIS, 2005)	9
Tableau 2 : Métabolisme des nitrates dans le corps humain (Oluyomi et al, 2008).....	12
Tableau 3 : Normes de potabilité concernant les nitrates dans l'eau potable	14
Tableau 4 : Variations de la composition nutritive des eaux des différents oueds en Algérie (Helmaoui et al, 2013)	19
Tableau 5 : Les différences entre la physisorption et la chimisorption (Elabed, 2007)	23
Tableau 6 : Classification des minéraux argileux (Caillère et al, 1982)	31
Tableau 7 : Caractéristiques des charbons actifs (Dubinin, 1966)	37
Tableau 8 : Résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur les argiles	42
Tableau 9 : Résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif.....	44
Tableau 10 : Caractéristiques des points de prélèvements des eaux souterraines de la région de Biskra.....	47
Tableau 11 : Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates	50
Tableau 12 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions chlorure (Cl ⁻).....	52
Tableau 13 : Courbes d'étalonnage pour déterminer les concentrations des ions sodium (Na ⁺) et des ions potassium (K ⁺)	53
Tableau 14 : Les fonctionnalités exploitées par le système d'information géographique (SIG 10.1) (Booth et Mitchell, 2001)	54
Tableau 15 : Caractérisation physico-chimique des eaux souterraines traitées de la région d'El-Ghrous (Nord de Biskra)	57
Tableau 16 : Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de la bentonite de Mostaganem (BM) (ENOF, 2004)	58
Tableau 17 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite commerciale (BC) (Données relevées sur l'étiquette du flacon)	58
Tableau 18 : Dénomination des bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées	60
Tableau 19 : Composition chimique des bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées (BMB, BCB et BMA5, BCA2)	65
Tableau 20 : Bandes de déformations et d'élongations observées dans les spectres IR des bentonites de Mostaganem et commerciale brutes (BMB et BCB) et activées (BMA5 et BCA2)	71
Tableau 21 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux de forages des nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra durant la période allant de Février 2015 à Juin 2016	76

Tableau 22 : Comparaison des résultats des paramètres physico-chimiques des eaux de forages des nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur par rapport aux normes de potabilité (OMS, 2004 et 2006 ; JORA, 2011).....	77
Tableau 23 : Grille simplifiée pour la classification des eaux à partir de la conductivité électrique	85
Tableau 24 : Les produits phytosanitaires et les engrais les plus utilisés dans la région de Biskra (Drouiche et al, 2011 ; Aissaoui, 2012)	105
Tableau 25 : Classification des eaux de forages du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra (Biskra, Tolga et El-Ghrous) selon la méthode de Piper.....	108
Tableau 26 : Classification des eaux de forages du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra (Biskra, Tolga et El-Ghrous) selon la méthode de Schöeller-Berkaloff	111
Tableau 27 : Récapitulatif des résultats optima obtenus à l'équilibre des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et traitées.....	122
Tableau 28 : Paramètres du modèle pseudo premier ordre des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraine de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et traitées	129
Tableau 29 : Paramètres du modèle pseudo second ordre des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraine de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et traitées	134
Tableau 30 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraine de la région de Biskra sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et traitées	141
Tableau 31 : Rendements maxima de l'élimination des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées	156
Tableau 32 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption des nitrates des eaux souterraine (F1 et F2) de la région de Biskra sur les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et traitées (BMB, BMA2, BMA5 et BCB, BCA2, BCA4).....	163
Tableau 33 : Récapitulatif des rendements optima obtenus à l'équilibre des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraine de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur le charbon actif commercial (CAG).....	169
Tableau 34 : Paramètres cinétiques des modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraines de la région de Biskra sur le charbon actif commercial (CAG).....	171
Tableau 35 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire de l'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif commercial (CAG).....	173
Tableau 36 : Rendements d'adsorption des NO_3^- , TH, SO_4^{2-} et Cl^- des eaux souterraines de la région de Biskra sur le charbon actif commercial (CAG) à l'équilibre	174

Tableau 37 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra sur le charbon actif commercial (CAG)177

Tableau 38 : Récapitulatif des résultats optima obtenus à l'équilibre des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraines (F1 et F2) sur les adsorbants testés183

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est nécessaire au développement de toutes les formes de vie humaines, animales et végétales, il faut veiller à une préservation de cette ressource vitale d'une façon qualitative et quantitative. La gestion et la préservation des ressources en eau sont devenues un enjeu de taille pour la survie de la race humaine. Actuellement, plus d'un tiers de la population mondiale n'a pas l'accès direct à une eau de qualité. La pollution anthropique et les changements climatiques menacent à la fois l'eau de surface et l'eau souterraine, le plus important réservoir d'eau douce disponible sur la planète. Les pays du pourtour méditerranéen sont considérés comme semi-aride, dans ces pays, le rôle des eaux souterraines est d'autant plus important qu'elles constituent souvent la seule source d'approvisionnement en eau potable et sont donc vitales pour le développement de ces pays (Travi, 1993). En Algérie, les eaux souterraines sont polluées à partir de la surface et sont irréversiblement endommagées par l'intrusion d'eau saline, la surexploitation des couches aquifères entame la capacité de celle-ci à retenir l'eau, ce qui provoque l'enfoncement des couches sous-jacentes. Certain nombre de régions se révèlent incapables de fournir en quantité suffisante de l'eau potable et des équipements d'hygiène, donc l'eau est menacée dans sa qualité et sa quantité (Remini, 2010). L'identification des zones à risque constitue un instrument efficace au service d'une véritable politique de gestion des ressources naturelles.

La région de Biskra se situe au centre-Est de l'Algérie dans la zone Nord Est du Sahara septentrional et recèle d'importantes ressources en eaux souterraines. Ces eaux sont contenues dans les différentes nappes du complexe terminal et du continental intercalaire. Ces dernières années, les concentrations en nitrates des eaux souterraines sont en constante augmentation, cette augmentation est liée à la fois à des apports ponctuels (rejets industriels, rejets urbains ou effluents d'élevage) et à des apports diffus dont la source dominante est l'activité agricole (Drouiche et al, 2011 ; Sedrati, 2011 ; Kheliel et al, 2018). Les nitrates, composés oxygénés de l'azote (NO_3^-) sont présents dans les rejets d'eaux usées et dans les engrais, ils sont le témoin de la dégradation de la qualité de l'eau (Queneau et Habert, 2009).

Dans la région de Biskra, la diffusion de la pollution nitrique des eaux souterraines est due aux divers types des pesticides et des fertilisants azotés utilisés dans le cadre des activités agricoles et représente un problème environnemental majeur car la dégradation progressive de la qualité de ces eaux menace à moyen et à long terme leur fonction de ressource en eau potable. Plusieurs études ont démontré que le type d'activité agricole avait un impact sur la concentration de nitrates mesurée dans l'eau souterraine (Drouiche et al, 2011 ; Kheliel et al, 2017 ; Kheliel et al, 2018).

A côté de la contamination diffuse, des conditions hydrogéologiques défavorables (niveau des nappes et la vitesse d'infiltration du sol) où l'aquifère est peu protégé contre l'infiltration directe des nitrates. Aussi, la solubilité des ions nitrates dans les eaux de surface facilite leurs migration vers l'aquifère à laquelle se rajoute les transferts par macropores ce qui diminue le temps de diffusion en profondeur, donc le risque de contamination est majoré si le sol recouvrant la nappe d'eau est vulnérable et si la nappe est peu profonde (Beven et Germann, 1982). A cette pollution s'ajoutent la nature du climat et la sécheresse qui, par les faibles apports d'eau, accentuent la détérioration de la qualité des ressources en eau (Aghzar et al, 2002).

La gestion ou le contrôle de cette forme de pollution est rendu difficile, à cause de son caractère non localisé et par le fait qu'elle est le résultat d'une accumulation progressive ; le constat d'une pollution tout comme celui de l'effet des mesures correctives n'étant souvent possible qu'après un délai de plusieurs mois.

Selon les normes algériennes de potabilité, la teneur en nitrate dans l'eau potable a été fixée à une concentration maximale admissible (CMA) de 50 mg/l (JORA, 2011), au-delà de cette norme (>50 mg/l), les teneurs en nitrates ont des conséquences multiples. Dans l'environnement, les nitrates favorisent le phénomène d'eutrophisation des eaux de surface lorsqu'elles sont associées à des teneurs élevées en phosphates (Es-Salhi, 2007). Chez les nourrissons et les femmes enceintes, l'ingestion de nitrates en trop grande quantité provoque la méthémoglobinémie qui entraîne une réduction de la capacité de l'hémoglobine du sang à transporter l'oxygène et une anémie (Levallois et Phaneuf, 1994). Chez l'adulte, l'ingestion de nitrates en grande quantité entraîne une augmentation de la formation endogène de composés N-nitroso, qui pourrait provoquer des risques de cancers notamment de l'estomac (Casarett et Doull's, 1986 ; Walker, 1990 ; Oluyomi et al, 2008). Ces dernières années, suite à l'augmentation de la contamination nitrique des aquifères, de nombreux forages d'alimentation en eau potable (AEP) ont dû être abandonnés. Dès lors, l'élimination des nitrates des eaux contaminées est indispensable. Diverses procédés établis sont disponibles pour l'élimination des nitrates dans les eaux naturelles, et comprennent la dénitrification biologique et des méthodes physico-chimiques utilisant l'adsorption, la coagulation-floculation, l'échange ionique, l'osmose inverse, l'électrodialyse et la dénitrification catalytique. Le procédé d'adsorption des nitrates sur un matériau adsorbant, pourrait être une des alternatives, il a prouvé son efficacité pour l'élimination des nitrates surtout si l'adsorbant est peu coûteux et de production locale (Bhatnagar, 2012).

Selon nos travaux réalisés dans le cadre du mémoire de Magister (Kheliel, 2014) intitulé : Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines :

- ⇒ En solutions synthétiques d'eau distillée ($[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$), l'étude de la présence des éléments minéraux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} et PO_4^{3-}) a montré que ces ions ont un effet inhibiteur sur l'adsorption des anions nitrates particulièrement les sulfates (SO_4^{2-}) et les chlorures (Cl^-) (Kheliel, 2014).
- ⇒ Les essais de dénitrification des eaux souterraines ont montré que les rendements obtenus en utilisant le charbon actif en grains (CAG) sont nettement supérieurs à ceux obtenus en présence du charbon actif en poudre (CAP). L'utilisation du charbon actif en grains ou en poudre (CAG ou CAP) comme adjuvant de coagulation lors de la dénitrification des eaux par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$) permet l'amélioration du rendement de dénitrification (Kheliel, 2014).

Pour approfondir nos travaux et dans ce contexte, les objectifs de cette étude sont :

- ⇒ De procéder à une caractérisation physico-chimique des eaux de forages des nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra afin de déterminer la qualité physico-chimique des eaux souterraines et de donner une appréciation globale de l'ampleur de la pollution nitrique dans la région de Biskra.
- ⇒ De tester le procédé d'adsorption des nitrates des eaux souterraines contaminées de la région de Biskra sur les argiles (locale de Mostaganem et commerciale) et les charbons actifs (commercial et préparé). Différents paramètres réactionnels seront étudiés afin d'optimiser l'élimination des nitrates par utilisation de chaque adsorbant.

En réponse aux objectifs fixés, ce travail sera présenté en deux grandes parties :

- ✓ La première partie est une synthèse bibliographique qui comportera deux chapitres. Le premier chapitre sera consacré à l'étude des caractéristiques et les origines de nitrates, leur présence dans les eaux et dans l'environnement, les effets du nitrate sur l'organisme et sur l'environnement, donner aussi une idée sur la réglementation concernant les nitrates et leur présence dans les eaux. A la fin de ce chapitre, on présentera un aperçu sur la pollution des eaux par les nitrates en Algérie. Le second chapitre sera consacré à une description du procédé d'adsorption, les propriétés et les caractéristiques des argiles et des charbons actifs. En fin de ce chapitre, une synthèse bibliographique des résultats des principaux travaux antérieurs étudiant l'adsorption des nitrates sur les différents types d'argiles et de charbons actifs sera présentée.

✓ La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation. Elle sera partagée en quatre chapitres. Nous décrirons dans le premier chapitre le protocole expérimental proposé, les principales méthodes analytiques, les principales caractéristiques chimiques et minéralogiques des adsorbants et les étapes des essais d'adsorption. Dans le deuxième chapitre, nous allons évaluer la qualité physico-chimique des eaux de forages des nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra. L'échantillonnage concernera les points d'eaux destinées à l'alimentation en eau potable (AEP) ainsi que les forages destinés à l'irrigation dans les trois communes ; Biskra, Tolga et El-Ghrous. Ceci nous permettra de déterminer la qualité physico-chimique des eaux souterraines et de donner une appréciation globale de l'ampleur de la pollution nitrique dans la région de Biskra et aussi déterminé les facteurs facilitant cette pollution. Dans le troisième et le quatrième chapitre, on présentera les résultats des essais d'adsorption des nitrates de deux eaux souterraines contaminées de la région de Biskra sur les argiles (locale de Mostaganem et commerciale) et sur les charbons actifs (commercial et préparé au niveau du laboratoire LARHYSS). Ceci, en montrant l'effet des différents paramètres réactionnels qui peuvent influencer sur l'adsorption des nitrates, ces paramètres sont : l'équilibre d'adsorption, la dose de l'adsorbant, le pH du traitement, la teneur initiale en nitrates, et l'effet de la présence des éléments minéraux.

Partie I. Etude bibliographique

Chapitre 1. Données générales sur les nitrates.

Chapitre 2. Généralités sur l'adsorption.

Chapitre 1

Données générales sur les nitrates

1.1. Introduction

Pour toutes formes de vie, tous les organismes ont besoin de nutriments tels que l'azote et le phosphore, pour la croissance et la reproduction. L'azote compose 78 % de l'atmosphère. Les formes réactives de l'azote sont définies comme étant liées aux éléments C, O et H. Le nitrate (NO_3^-) représente la forme la plus oxygénée de l'azote, c'est une forme très soluble et très mobile dans l'environnement, sa charge négative explique qu'il n'est pas fixé par le complexe adsorbant du sol chargé négativement. Le nitrate est facilement lessivé par les précipitations de la surface du sol vers les eaux souterraines. Sa forte présence dans le sol est souvent associée aux activités humaines et en particulier aux activités agricoles, qu'ils peuvent contaminer les nappes aquifères destinées à l'alimentation en eau potable (AEP) avec des concentrations en nitrates dépassant les normes de potabilité (OMS, 2006 ; JORA, 2011) ; signalons qu'en Algérie les eaux souterraines sont la principale source en eau potable dans les zones arides, demandant donc des préoccupations environnementales générales, écologiques et sanitaires.

Ce premier chapitre récapitulera les principales caractéristiques physico-chimiques ainsi que l'origine des anions nitrates (NO_3^-) et leurs effets sur la santé de l'homme, et permet de donner une idée sur leur présence dans l'environnement. Nous présenterons aussi dans ce chapitre les normes requises concernant les teneurs admissibles en nitrates dans les eaux destinées à la consommation humaine. Enfin, une exposition de quelques données sur le problème de la pollution nitrique dans les eaux souterraines algériennes.

1.2. Les nitrates

Les nitrates sont des composés chimiques qui proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique et de la décomposition de la matière organique par des microorganismes. Ils constituent la forme azotée souvent la plus présente dans les eaux naturelles, et constitue la composante principale de l'azote inorganique ($\text{N}_{\text{-Inorganique}}$) ou minéral ($\text{N}_{\text{-Minéral}}$), lui-même inclus majoritairement dans l'azote global (NGL) ou azote total (NT) avec une autre composante, l'azote organique ($\text{N}_{\text{-Organique}}$) (Rodier et al, 2009).

1.3. Caractéristiques de l'ion nitrate

D'un point de vue chimique, le nitrate est constitué d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O), sa formule est NO_3^- , sa masse moléculaire est de 62 g/mol. L'azote est un composant essentiel du nitrate, il est dénommé azote nitrique (N-NO_3), ainsi un gramme d'ion nitrate comporte 0,22 gramme d'azote nitrique (Banas et Lata, 2006). Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes, de ce fait, les sels de nitrate sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés qui sont très solubles dans l'eau et ne sont pas retenus par le sol (ORS, 2007).

Les nitrates sont également retrouvés dans les eaux de boisson et dans les aliments, et sont utilisés comme additif et colorant alimentaire (E251 et E252), comme composés d'explosifs ou de ciments spéciaux, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire, et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques (Oluyomi et al, 2008).

D'après Oluyomi et al (2008), la figure 1 montre les aspects chimiques de l'anion nitrate (NO_3^-).

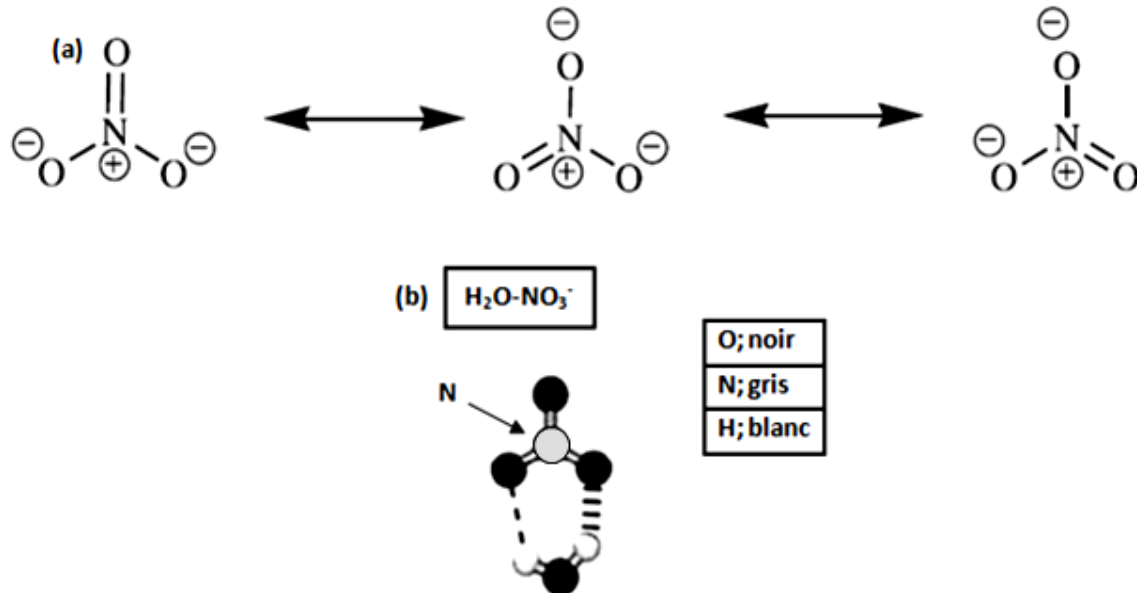


Figure 1 : Faciès chimique de l'anion nitrate ((a) : distribution équivalente des charges sur les atomes d'oxygène du nitrate et (b) : structure chimique de la complexe nitrate/eau) (Oluyomi et al, 2008).

Les nitrates constituent l'une des causes majeures de la dégradation de la qualité des eaux souterraines et de surface, et ceci due à certaines propriétés physico-chimiques qui entraînent des concentrations importantes en nitrates dans ces eaux (Santé Canada, 1992 ; Boualla et Benaouda, 2011) :

- Les nitrates sont très solubles dans l'eau et très mobiles, ils migrent donc aisément vers les nappes aquifères ou ruissellent vers les eaux de surfaces lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation,
- La diffusion de nitrates dans les sols argileux est lente,
- La vitesse de migration est d'environ 1 m par an,
- Faible rétention par les particules du sol sableux,
- Déplacement avec le flux des eaux de précipitations ou d'irrigations,
- Le transfert des nitrates vers les aquifères est influencée par les variations des apports,
- L'intrusion des nitrates se fait par les précipitations drainant après que le déficit hydrique du sol soit comblé.

1.4. Sources des nitrates

1.4.1. Sources des nitrates dans l'atmosphère

Les nitrates aérosols sont des particules secondaires formées dans l'atmosphère à partir des transformations chimiques des oxydes d'azote (NO_x), qui réagissent avec des substances déjà présentes dans l'air (NH₃ et NH₄⁺) (Ramade, 1998). Finlayson-Pitts et Pitts (2000) ont établi que le nitrate atmosphérique est produit via plusieurs mécanismes, tous impliquant l'oxydation du dioxyde d'azote (NO₂) par d'autres oxydants à des degrés divers (OH, O₃ et HNO₂). La figure 2 présente le rôle des espèces réactives (OH, O₃ et HO₂) comme agents de transformation des espèces atmosphériques (Morin, 2008).

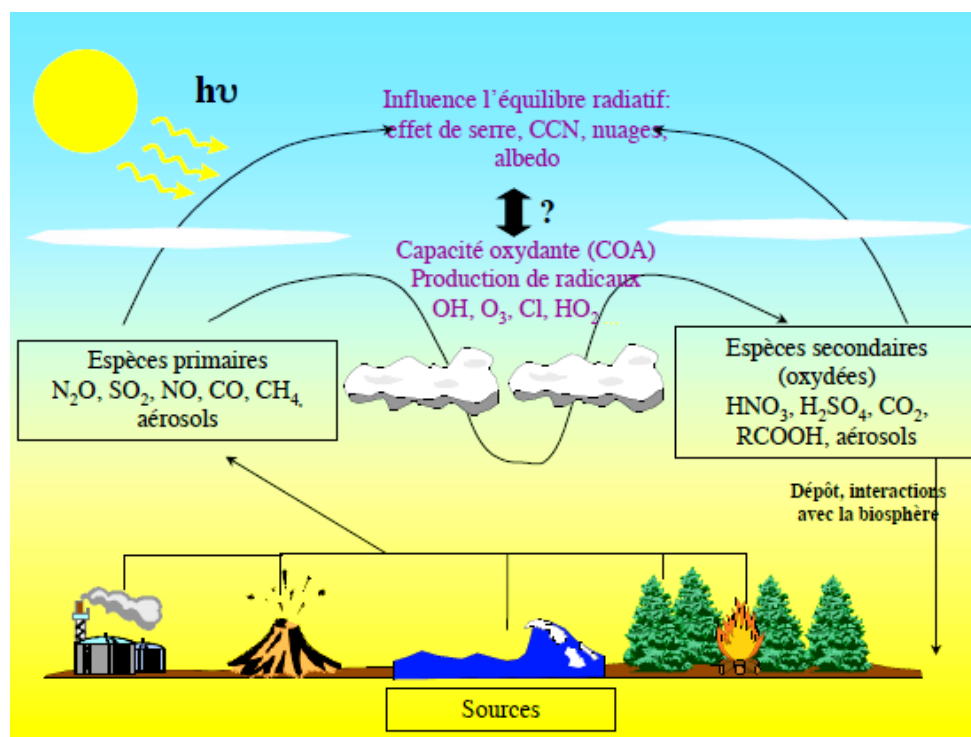
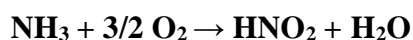


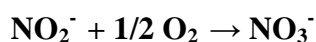
Figure 2 : Schéma de synthèse illustratif de l'influence de l'atmosphère sur les transformations des composés aérosols (Morin, 2008).

La réaction naturelle de nitrification est un processus comportant deux étapes au cours desquelles les ions de l'ammoniaque (NH₃) (ou de l'ammonium (NH₄⁺)) sont transformés en nitrites puis en nitrates (Bock et Wagner, 2006).

La première étape est la réaction de nitritation, réalisée par des bactéries nitritantes du genre *Nitrosomonas* (Prosser, 1989) :



La seconde étape est la nitratation, au cours de laquelle les nitrites sont transformés en nitrates par des bactéries nitratantes du genre *Nitrobacter* (Prosser, 1989) :



Les deux réactions de nitrification ; nitritation et nitrataion, sont réalisées uniquement en présence d'oxygène (Ratel, 1992), et qui sont capables d'inverser leur métabolisme en l'absence d'oxygène (O₂) pour réduire les nitrates et les nitrites en oxyde nitrique et nitreux ainsi qu'en azote gazeux (N₂) aboutissant au processus de dénitrification (Bock et Wagner, 2006) selon la réaction suivante :



Selon Knowles (1982), Hiscock et al (1991) et Davidsson et Leonardson (1996), le pH, l'aération, l'humidité, la température, le potentiel d'oxydoréduction, l'oxygène dissous, le rapport Carbone/Nitrate (C/N) et les concentrations en ammonium (NH₄⁺) et en ammoniacque (NH₃) sont les facteurs qui peuvent affecter le processus de dénitrification.

Les nitrates ainsi formés sont ramenés à la surface du sol par les précipitations (Ramade, 1998). Migon et al (1989) montrent que les concentrations de nitrates sont plus élevées dans les échantillons de pluies de faible durée que dans les échantillons de pluies persistantes car l'atmosphère se trouve en partie nettoyée au cours des premiers instants de la pluie : par exemple la concentration d'azote de nitrates (N-NO₃) est de 106 µmol/l dans une pluie de 0,2 mm et 2,1 µmol/l dans une pluie de 109,5 mm.

1.4.2. Sources des nitrates dans les sols

En l'absence de toute fertilisation azotée, les nitrates présents dans les sols proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, les légumineuses. Ces plantes captent l'azote de l'air et le transforment en matière organique azotée dans leurs racines, quand la plante a fini son cycle saisonnier, la matière organique azotée est peu à peu décomposée par des bactéries nitrifiantes du sol et transformée en nitrates (De Marsily, 2003).

L'origine anthropique majeure des nitrates qui perturbe le cycle de l'azote est attribuable aux activités humaines (Santé Canada, 1992 ; Calvet, 2003) ; la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote (NO_x) à proximité de sites industriels, l'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associées aux cultures et à l'élevage intensifs sont des sources des substances azotées, qui seront progressivement transformées en nitrates. Les rejets non contrôlés des eaux usées urbaines, tout comme la décomposition de matières organiques animales ou végétales, peuvent être une autre source de contamination par les nitrates (Levallois et Phaneuf, 1994).

D'après Desvignes et Bodet (2000), la quantité de l'azote fournie par le sol varie de 90 à 200 kg/ha/an en fonction du type du sol et des pratiques agricoles. Les processus du sol qui contrôlent la quantité de l'azote sont nombreux mais les plus importants sont : l'absorption de l'azote par les plantes, les apports d'engrais azotés (minéraux et organiques), la minéralisation, ainsi que la nitrification et la dénitrification.

Van der Hoek (1998) a évalué les entrées et les sorties de l'azote dans le système sol, plante, animal à l'échelle mondiale et arrive à la conclusion que l'efficacité d'utilisation de l'azote est de 60 % pour la production végétale et de 10,5 % pour la production animale. Dans un milieu agricole, l'efficacité d'utilisation de l'azote est de 37 % ; le surplus de l'azote introduit dans ce secteur s'accumule dans les sols et redistribue sous différentes formes dans l'eau et dans l'air. Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques des engrais utilisés en agriculture et considérés comme sources d'azotes (INERIS, 2005).

Tableau 1 : Caractéristiques des principaux engrais azotés utilisés en agriculture (INERIS, 2005).

Types d'engrais	Nom	Formule	Teneur en N (%)	Autres teneurs (%)
Ammoniacaux	Sulfate d'ammoniaque	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	21	(SO_3) 60
	Ammoniac liquéfié	NH_3	82	-
Azote cyanamidé	Cyanamide calcique	CaCN_2	18	(CaO) 60
Azote uréique	Urée (granulés)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	46	-
Nitriques	Nitrate de soude du Chili	NaNO_3	16	(Na_2O) 2,5
	Nitrate de chaux	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	15,5	(CaO) 26
	Nitrate d'ammoniaque	NH_4NO_3	27	-
	Nitrate de potassium	KNO_3	13	-

1.5. Lixiviation de nitrates vers les eaux souterraines

Comme indiqué sur la figure 3, seul l'azote sous forme de nitrate (NO_3^-) est susceptible d'être lessivé vers les nappes aquifères par sa solubilité lorsque le phénomène de sorption de l'anion nitrate sur la couche insaturée est négligeable (Bonton, 2010). Le risque de la contamination nitrique est plus important si le sol recouvrant la nappe d'eau est vulnérable et si la nappe est peu profonde (Guillaume, 2008).

Nombreuses études concernant la contamination des eaux souterraines par le nitrate ont été réalisées en milieu agricole (Gaury, 1992 ; Arregui et Quemada, 2006), et qui ont montré que la pollution nitrique des eaux souterraines dépende de système de culture (type de culture, rotations, irrigation, fertilisation) et du contexte pédoclimatique. D'autres facteurs tels que la nature du climat et la sécheresse qui, par les faibles apports d'eau, accentuent la détérioration de la qualité des ressources en eau (Aghzar et al, 2002). Les différentes sources du nitrate dans les eaux souterraines sont résumées dans la figure 3.

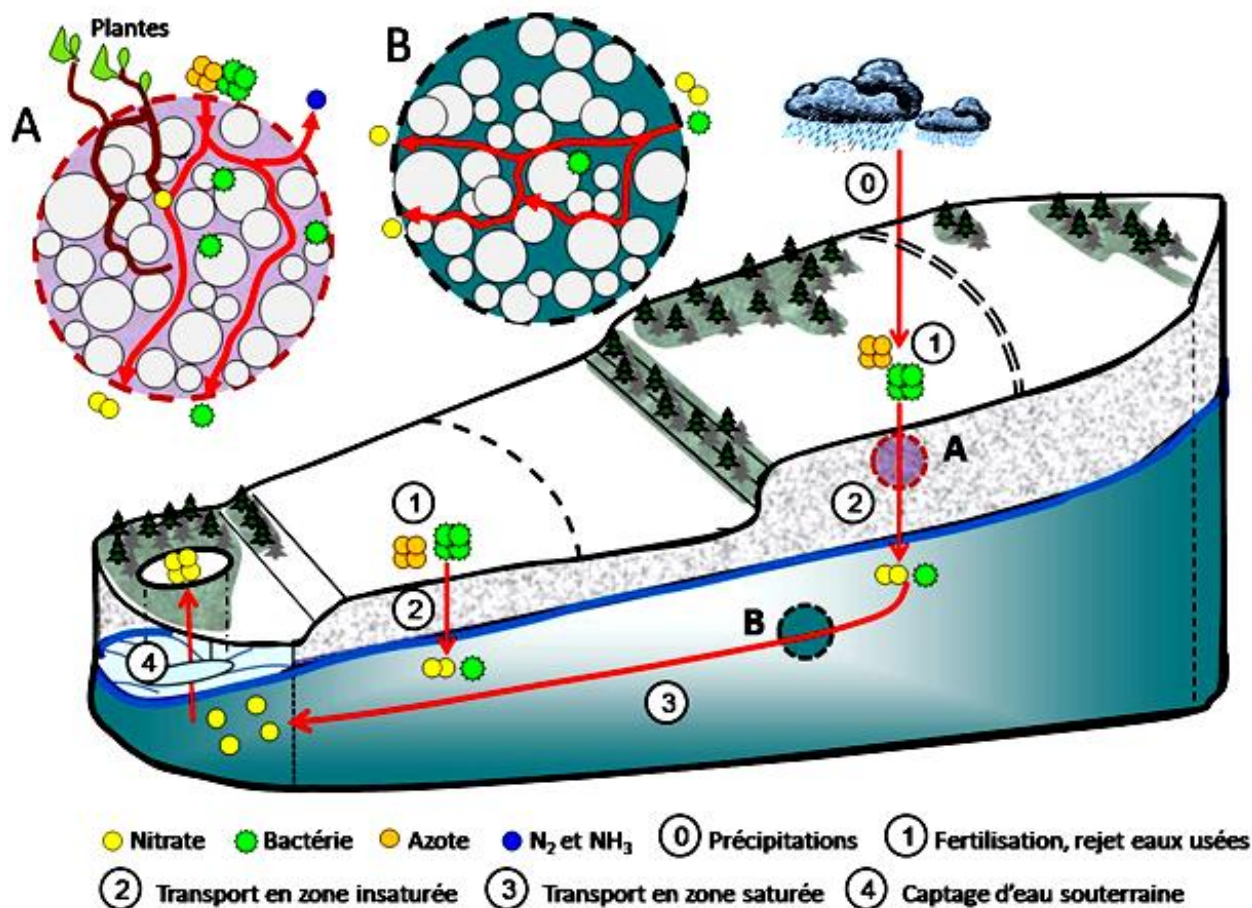


Figure 3 : La pollution nitrique des sols et des eaux souterraines (Bonton, 2010).

Tisdale et al (1985) ont mesuré les lixiviats de fertilisants azotés dans des colonnes de 40 cm d'épaisseur de sols argileux et sableux. Après 10 jours, les fertilisants testés sur le sol sableux sont complètement lessivés (100 %), alors pour le sol argileux, une durée de 5 à 6 semaines étaient nécessaires pour que 60 % des fertilisants soient lessivés.

Saadi et Maslouhi (2003) mettent en évidence que lorsque la dose d'engrais est au moins de 120 kgN/ha, la concentration annuelle en nitrates observée dans l'eau de la nappe aquifère de la zone rurale de M'nasra (Maroc) est toujours supérieure à 50 mg/l.

1.6. Les conséquences de la pollution nitrique

La pollution par les nitrates dans les écosystèmes aquatiques a déjà fait l'objet de plusieurs travaux (Zettam, 2018).

L'augmentation de la concentration des nitrates dans les écosystèmes aquatiques engendre deux principaux impacts (Casellas et al, 2002 ; Camargo et Alonso, 2006) :

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

1.6.1. Eutrophisation

Plusieurs études et recherches ont confirmé que les activités agricoles avec des conditions bien spécifiques peuvent avoir une influence négative sur l'environnement (Dewes, 1995 ; Sapek, 1997). L'eutrophisation est une pollution nutritionnelle des systèmes aquatiques résultant d'un apport en excès des substances azotées et phosphatées conduit à un déséquilibre du rapport N/P, et elle liée aux activités humaines dans des régions urbaines et agricoles, où les rejets domestiques et les fertilisants contiennent de grandes quantités d'azote (Howarth et al, 2002 ; Zettam, 2018). Cet enrichissement en nutriments dans les systèmes aquatiques est responsable de nombreux problèmes environnementaux tels que le développement accéléré des algues, la mort d'espèces marines et l'asphyxie des poissons, l'éclosion de cyanobactéries toxiques et l'anoxie des cours d'eau, provoquant ainsi une perte de la biodiversité (Adriano, 1992 ; Bodergat, 1997).

Selon l'UNEP (1995), les eaux de la mer méditerranée révèlent un taux élevé de biomasse autotrophe dans les zones proches des deltas fluviaux, et les manifestations d'eutrophisation dans cette région sont dues aux substances fertilisantes produites par l'homme prouvant ainsi le rôle des activités humaines dans la pollution nitrique. Les phénomènes d'eutrophisation sont illustrés sur la figure 4.



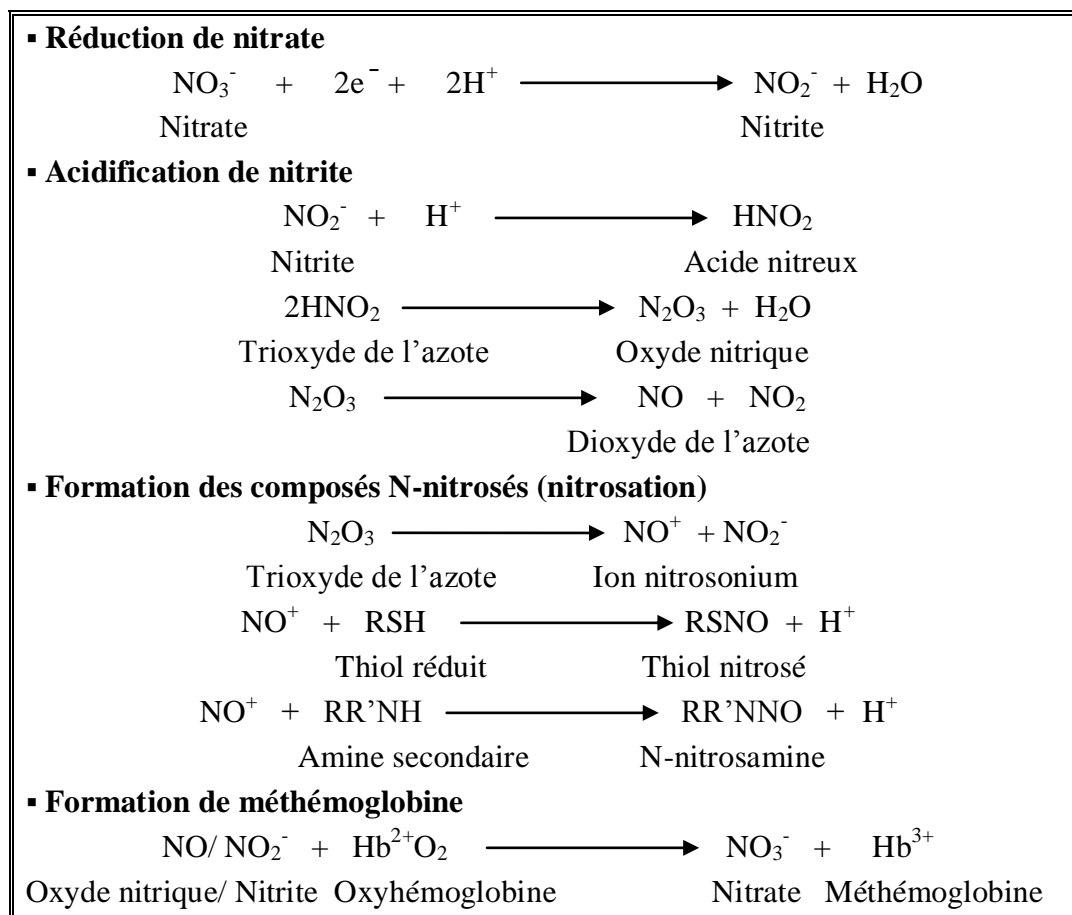
Figure 4 : Phénomènes d'eutrophisation (a : algues au fond des cours d'eau, b : végétaux supérieurs, c : marrée verte et d : asphyxie des poissons) (Adriano, 1992 ; Ménesguen, 2003).

1.6.2. Les conséquences de l'ingestion des nitrates sur la santé humaine

L'homme produit naturellement entre 60 et 70 mg/J de nitrates qui sont retrouvés dans le sang, les urines, la sueur, les larmes, etc. Les apports extérieurs aux environs de 150 mg/J, par ingestion d'eau et d'aliments, 70 à 80 % des nitrates sont apportés par l'alimentation et 20 à 30 % par l'eau. Pour un adulte, l'OMS recommande de ne pas dépasser une dose journalière admissible (DJA) de 3,65 mg/kg, par exemple chez un adulte de 70 kg la dose journalière admissible (DJA) est de 255 mg/J de nitrates (Miquel et al, 2003).

Les nitrates ne sont pas dangereux à doses physiologiques et tant qu'ils sont sous cette forme, mais ils ont une toxicité indirecte c'est-à-dire ils deviennent dangereux après leurs transformation en nitrites et autres composés qui ont une toxicité directe, ces dérivés reconnues comme pathogènes sont issues d'une cascade de réactions de transformations de nitrates en oxydes nitriques, qui peuvent réagir avec des thiols, des amides et amines formant ainsi des composés cancérigènes de forme N-nitrosé (Oluyomi et al, 2008). La formation de $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ peut parfois être bénéfique, sa présence dans le corps humain a plusieurs effets protectrices de la santé (Oluyomi et al, 2008) : protection gastrique, protection orale/dentaire, règlement de tension artérielle et la prévention des infections de l'appareil urinaire. Dans le tableau 2 on récapitule les transformations des nitrates dans le corps humain.

Tableau 2 : Métabolisme des nitrates dans le corps humain (Oluyomi et al, 2008).



1.6.2.1. Effets directs

Les nitrates et leurs dérivés ont été incriminés dans la survenue d'une intoxication aiguë, la méthémoglobinémie chez les nouveau-nés, et dans la survenue de cancers à long terme en particulier digestifs dans la population générale (ORS, 2007).

1.6.2.1.1. Méthémoglobinémie

Les nitrites formés par réduction des nitrates sont susceptibles de se fixer sur l'hémoglobine. Celle-ci est alors oxydée en méthémoglobine. Le transport de l'oxygène vers les tissus qui en ont besoin ne se fait plus. Cette maladie est dénommée méthémoglobinémie (Oluyomi et al, 2008).

Chez le nourrisson, les nitrates ont été incriminés dans la survenue de la méthémoglobinémie (ou maladie bleue). La formation des nitrites à partir des nitrates ingérés est réalisée par la flore bactérienne intestinale. Chez les enfants, les nitrites en excès provoquent une moindre capacité des globules rouges à fixer et transporter l'oxygène d'où une cyanose. L'effet produit est proche de celui lié à l'intoxication par le monoxyde de carbone. Cet effet est bien démontré lorsque les taux de nitrates sont très élevés notamment au-delà de 100 mg/l (ORS, 2007).

La vulnérabilité de la femme enceinte à la présence de nitrates dans l'eau de consommation s'explique, quant à elle, par le fait que le niveau de méthémoglobinémie peut atteindre 10 % à la trentième semaine de grossesse (Levallois et Phaneuf, 1994).

1.6.2.1.2. Risque carcinogène

Les nitrates ne sont pas directement cancérigènes alors que les nitrites, forme transitoire et instable, seraient associés à certaines formes de cancers, notamment des cancers digestifs, de l'estomac et de l'œsophage (ORS, 2007). Le pouvoir cancérigène a été montré chez l'homme en exposition professionnelle. Aucune association n'a été établie pour la population générale. En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine (Banas et Lata, 2006).

1.6.2.2. Effets indirects

L'eutrophisation des eaux est à l'origine de la production de toxines par des micros algues, et peut constituer un risque indirect pour la santé. Ces toxines sont problématiques pour la santé des baigneurs mais aussi pour celle des consommateurs de crustacés filtreurs (huîtres, moules et crabe) qui bioaccumulent ces toxines et peuvent être à l'origine d'intoxications, trois types de toxines dangereuses : les toxines diarrhéiques, les toxines paralysantes et les toxines amnésiantes (ORS, 2007).

1.7. Normes de potabilité de l'eau

Compte tenu des études qui confirment le risque d'effets nocifs aigus à partir de 50 mg/l de nitrates dans l'eau de consommation (Banas et Lata, 2006), il apparaît recommandable pour les populations à risque de s'alimenter à partir d'eau garantissant une teneur en nitrates inférieure à ce seuil. La norme concernant la concentration de nitrates dans l'eau potable est basée sur la prévention du risque de méthémoglobinémie (Walton, 1951 ; ORS, 2007). Bien que le risque à long terme dû au potentiel cancérigène de nitrates via la formation de nitrosamines ne soit pas pris en compte pour la détermination de la norme de nitrates dans l'eau potable, on considère prudent de minimiser l'exposition à ces composés pour l'ensemble de la population (Santé Canada, 1992).

1.7.1. Norme algérienne

La norme algérienne de l'eau potable pour les nitrates, a été fixée à 50 mg/l (JORA, 2011).

1.7.2. Norme de l'OMS

La valeur guide maximale de l'OMS pour les teneurs en nitrates dans les eaux de consommation est de 50 mg/l (OMS, 2006).

1.7.3. Norme européenne

La communauté européenne a créé un niveau maximum de nitrates de 50 mg/l et un niveau recommandé de 25 mg/l (CE, 2003).

1.7.4. Norme française

La directive européenne 98/83/CE du 3 Novembre 1998 et sa transposition en droit français par décret N°2001-1220 du 20 Décembre 2001, codifié en 2003 dans le code de la santé publique, mentionnent une limite de qualité de 50 mg/l pour les nitrates (Memotec, 2006).

1.7.5. Norme américaine

L'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis a fixé à 45 mg/l la quantité de nitrates à ne pas dépasser dans l'eau de consommation (USEPA, 1991).

Les normes sus-citées sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Normes de potabilité concernant les nitrates dans l'eau potable.

Normes de potabilité pour les nitrates dans l'eau potable				
Algérienne	OMS	Européenne	Française	Américaine
JORA, 2011	OMS, 2006	2003/CE	98/83/CE	USEPA, 1991
50 mg/l				45 mg/l

D'après le tableau 3, la valeur maximale admissible en nitrates dans les eaux de consommation a été fixée à 50 mg/l pour la totalité des normes internationales sauf les normes américaines qui fixent la teneur en nitrates à 45 mg/l comme valeur maximale admissible.

1.8. Taux de pollution des eaux naturelles en Algérie par les nitrates

En Algérie, la croissance démographique et la modernisation de l'agriculture entraînent un grand problème de détérioration de la qualité des ressources naturelles, déjà en quantité limitée. Le contrôle des concentrations en nitrates dans l'eau est essentiel pour limiter la pollution des eaux de surfaces et souterraines.

L'acquisition des connaissances sur l'origine et la voie de transfert des nitrates constitue un instrument efficace pour la gestion des ressources naturelles (Paul et al, 2015).

1.8.1. Les eaux souterraines

En Algérie, la principale source de satisfaction de la demande en eau est l'eau souterraine du fait de son exploitation relativement facile. Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce problème, et ont mis en évidence l'effet de l'activité agricole dans la pollution des eaux souterraines par les nitrates.

Selon Boudjadja et al (2003), la concentration de nitrates varie entre 77 et 175 mg/l dans le bassin de Chlef, 100 à 200 mg/l dans la plaine de Sidi Bel Abbès, et supérieure à 50 mg/l dans le forage de Mazafran et dans la moitié des puits de la plaine de la Mitidja. L'enrichissement en nitrates dans ces régions est étroitement lié aux activités agricoles et aux rejets domestiques urbains surtout lorsque les couches superficielles sont perméables.

Dans la cuvette de Chéria au Nord-Est algérien, l'exploitation des eaux souterraines à partir des aquifères carbonatés représentent la seule ressource pour répondre aux différents besoins. La contamination de ces eaux par les nitrates est importante de 80 à 120 mg/l particulièrement dans les eaux de la partie Sud de la zone. Baali et al (2007) montrent que l'origine de nitrates est due à l'existence d'une dépression du niveau piézométrique et d'un grand nombre d'élevages d'ovin et bovin dans la région.

A partir des analyses chimiques faites pendant l'année 2005 des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen, les teneurs en nitrates dépassent les normes par endroits, par exemple au forage d'Ain Defla la teneur en nitrates est de 82 mg/l. Ces nitrates sont apportés soit par les engrais soit par la matière organique enfouie dans le sol (résidus des précédentes récoltes, humus...), en plus des engrais chimiques et des fumiers utilisés pour la fertilisation des zones agricoles, ainsi que les rejets domestiques et industriels participent à l'enrichissement significatif de nitrates dans les nappes souterraines (Abdelbaki et Boukli, 2007).

Chekroud (2007) a remarqué que les eaux souterraines de la partie Nord de la plaine Koudiet Telezza (Nord-Ouest Skikda) ont des concentrations en nitrates (57,33 mg/l) dépassant 50 mg/l, qui s'expliquent par l'usage des fertilisants azotés et la mauvaise gestion des sols cultivés.

La présence des teneurs importantes en nitrates dans la plaine de Meskiana (Sud Annaba) est liée aux facteurs polluants attachés aux activités humaines en particulier à l'activité agricole et à la nature lithologique de la couche superficielle. La cartographie des concentrations de nitrates montre que la zone de grande perméabilité ($0,77.10^{-4}$ m/s) qui se trouve à proximité de la ville de Meskiana est beaucoup plus exposée à la pollution nitrique car les nitrates s'infiltrent rapidement et on y enregistre des teneurs dépassant 120 mg/l. Au contraire, celle de faible perméabilité se situe à côté de Dalâa, où les teneurs enregistrées sont faibles et ne dépassent pas 20 mg/l, car le toit argileux fixe les ions nitrates et ainsi protège la nappe ; les faibles teneurs en nitrates dans cette zone peuvent s'expliquer par le mélange des eaux récentes issues des formations carbonatées avec celles de la nappe d'âge Mio-Plio-Quaternaire. Durant la période d'observation en Novembre 2005, 52 % des puits ont présenté une teneur dépassant les normes de l'OMS (Gouaidia, 2008).

La vallée du moyen Cheliff (Nord algérien) se caractérise par une activité importante de l'agriculture portée surtout sur le maraichage, qui constitue un grand consommateur de fertilisants minéraux de type azoté. Les zones pour lesquelles le niveau d'intensification de la fertilisation azotée le plus fort et sous les sols les plus perméables sont caractérisées par une forte concentration des nitrates qui dépassent les normes, et sont situées sur les bordures de la vallée (Bettahar et al, 2009).

Dans la région d'Oued Souf, les concentrations en nitrates peuvent atteindre 97,19 mg/l et dépassent les normes (50 mg/l) dans les eaux souterraines. Ces teneurs élevées en nitrates sont liées à l'utilisation des engrais chimiques et des eaux usées domestiques rejetées directement dans la nappe, qui est peu profonde majorant ainsi la contamination nitrique (Zine, 2010).

La majorité des eaux de la plaine de Gadaïne-Ain Yaghout (Nord-Est Batna) ont des teneurs en nitrates supérieures aux normes de l'OMS. Cette présence de nitrates dans les eaux souterraines est liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques, des fumiers et aux eaux usées domestiques rejetées directement dans les oueds et dans les chotts (Dib, 2010).

Dans la basse plaine de la Seybouse (Nord-Est algérien), la forte activité agricole a produit une augmentation rapide de nitrates au niveau de la nappe superficielle (0-550 mg/l), qui résulte de l'utilisation intensive des produits fertilisants avec des quantités supérieures aux besoins des plantes (Badra, 2010).

Boualla et Benaouda (2011) retrouvent que la concentration de nitrates varie entre 2 et 100 mg/l dans les eaux souterraines du bassin Sebkhâ d'Oran et dépend de divers facteurs naturels et anthropiques. Un certain nombre de points dans le bassin sont sous l'influence de drainage des eaux usées. La gravité de la contamination des eaux souterraines doit tenir compte encore à ce qui se passe en surface.

L'agriculture est responsable en majeure partie de la pollution par les nitrates qui sont apportés soit par les engrais soit par les matières organiques enfouies dans le sol (résidus des précédentes récoltes, humus, fumiers, compost...) (Boualla et Benaouda, 2011).

Brinis (2011) retrouve que la présence de nitrates dans les eaux de la plaine d'El-Outaya (Biskra) est légèrement faible et varie de 0 à 30 mg/l, cette variabilité des teneurs en nitrates est due probablement à l'utilisation spatiale sélective des engrais.

Dans la wilaya de Sétif, le barrage d'Ain Zada constitue la principale source d'alimentation en eau potable (AEP) mais il est de mauvaise qualité malgré le traitement, ce qui pousse la population de la région de s'alimenter par les eaux souterraines et principalement par les eaux des forages des mosquées (qui ne sont pas sous le contrôle de l'algérienne des eaux (ADE)). Bentouati et Bouzidi (2011), à travers les résultats obtenus d'une étude mensuelle, ont remarqué que certains paramètres analysés dépassent les normes algériennes de l'eau potable : les nitrates varient entre 4,86 et 126,8 mg/l dépassant alors la norme fixée à 50 mg/l et la consommation de ces eaux peut nuire la santé humaine.

Les études de Drouiche et al (2011) et Kheliel et al (2017) montrent que la nappe du Miopliocène située au Sud de la région d'El-Ghrous (Biskra) de 30 à 100 m de profondeur présente des concentrations importantes en nitrates allant jusqu'à 180 mg/l, ceci implique une pollution due à la fertilisation azotée et surtout à la localisation peu profonde de la nappe étudiée.

Dans la plaine de Tadjenanet-Chelghoum Laid (Est de Sétif), la pollution azotée diffuse aux eaux souterraines et les teneurs en nitrates peuvent atteindre 486 mg/l, et elle est souvent liée au développement industriel et agricole dans la région (Khedidja et Boudoukha, 2013).

Dans la région de Biskra, Kheliel et al (2018) ont montré que les teneurs en nitrates des eaux souterraines de la nappe du Miopliocène dépassent 50 mg/l dans le Nord-Est et le Sud-Ouest de la région. D'après ces auteurs, cette pollution peut être expliquée d'une part par l'utilisation massive des engrais azotés et d'autre part par l'accumulation de nitrates dans les eaux souterraines qui diffusent en suivant le sens d'écoulement du Nord-Ouest vers le Sud-Est.

Ces études ont montré que la pollution nitrique des nappes souterraines en Algérie provient de plusieurs années d'épandage d'engrais azotés, ce qui fait que même si l'on arrêterait aujourd'hui de fertiliser les sols, il faudrait attendre plusieurs décennies avant de retrouver une situation normale.

1.8.2. Les eaux de surface

Actuellement, les cours d'eau reçoivent en permanence les rejets urbains et industriels chargés d'éléments chimiques et organiques, souvent toxiques. Ces substances polluantes peuvent affecter de façon dangereuse la santé publique et l'environnement si elles continuent à être déversées dans la nature sans traitement préalable (Abdelbaki et Boukli, 2007).

Les rejets des eaux usées d'origine urbaine et industrielle ont augmenté dans les oueds et ceci constitue une menace pour la qualité des ressources en eau dans les barrages. Plusieurs tronçons d'oueds sont déjà pollués (Tafna, Mekerra, Chellif et Soummam), si le phénomène persiste encore, des retenues de barrages comme Beni Bahdel, Bakhada, Ouizert, Bouhanifia, Fergoug, Oued Lekhel, Hammam Grouz et Oued Harbil seront pollués. En plus de ces rejets, le dépôt des sédiments dans les retenues de barrages génère l'eutrophisation des eaux de retenues. Le processus de vieillissement passera une retenue d'un état de faible niveau nutritif (oligotrophique) à un état intermédiaire (mésotrophique) puis à un état de haut niveau nutritif (eutrophique). Le phosphore et l'azote sont des substances nutritives limitant le cycle de croissance de la végétation dans la retenue (Remini, 2010). Dans les deux barrages de Mexa et Chefia (Nord-Est algérien), l'existence de nitrates entraîne une augmentation des plantes et des algues en surface et abouti à une eutrophisation du milieu (Harrat et Achour, 2010).

Dans le Sud-Ouest d'Alger, la qualité de l'eau du barrage Ghrib qui était moyenne en 2005 est devenue très mauvaise en 2008, l'origine de cette pollution est due aux apports des polluants provenant des rejets des eaux usées urbaines (2,366 hm³/an), et industrielles (0,035 hm³/an), au processus d'eutrophisation et enfin à l'augmentation des teneurs en NH₄⁺, NO₃⁻ et NO₂⁻ provoquée par l'oxydation de la matière organique azotée. La dégradation de la qualité physico-chimique des eaux du barrage Deurder au cours du temps est due à un apport des polluants provenant des rejets d'eaux usées et aux processus biologiques (eutrophisation) (Harkat et al, 2011).

Les eaux du barrage de Harraza présentent une dégradation de la qualité physico-chimique exprimée en résidu sec et en matière organique, la teneur en DCO est élevée. La qualité de ces eaux est bonne jusqu'à 2005 puis dévient moyenne entre 2005 et 2008 suite au développement de l'agriculture soutenu par des plans d'aide, cette dégradation est due aux apports externes comme les rejets industriels et la décomposition de la matière végétale et animale dans le bassin versant, ces derniers conduisent à un apport de matière organique entraînant un déficit en oxygène des eaux ce qui engendre le phénomène d'eutrophisation des barrages. Ainsi, l'ordre de classement de ces barrages selon le degré de pollution est établi comme suit : Barrage Harraza > Barrage Deurder > Barrage Ghrib (Harkat et al, 2011).

Dans le barrage de Hammam Boughrara (Nord-Ouest algérien), les eaux sont riches en éléments nutritifs comme les nitrates (15 mg/l) avec un pH légèrement alcalin (compris entre 7,5 et 9,1), ce qui favorise la prolifération d'organismes tels que les chlorophycées, les cyanophycées et les diatomophycées, qui représentent ensemble 93,03 % de la population algale. Cette prolifération entraîne une diminution de la transparence et de l'oxygène dissous, qui sont également des signes d'eutrophisation (Bouzaïd-Lagha et Djelita, 2012).

Les Oueds (Seybouse, Medjerda, Kebir Est et Bouhamdene) reçoivent les eaux usées déversées par les localités et par les industries situées le long de ces cours d'eau. Ces eaux usées contribuent à la dégradation de la qualité des eaux des Oueds. Notons que ces eaux sont utilisées pour l'irrigation, ce qui entraîne la migration des polluants vers les nappes superficielles soutenues par les Oueds. Les analyses chimiques réalisées ont montré des concentrations importantes en nutriments (nitrites, nitrates, ammonium et phosphore) et en métaux lourds (fer, zinc et manganèse). L'une des conséquences de cette pollution reste l'eutrophisation de ces cours d'eau, conséquence de manque d'oxygène dans l'eau (Djabri et al, 2012).

Taleb et al (2004) ont montré que l'augmentation de nitrate dans l'oued Tafna est principalement due à la contribution d'oued Isser. Cet affluent est plus riche en NO_3^- (> 40 mg/l) car il reçoit l'eau du barrage Al-Izdahar, des effluents de la ville de Tlemcen, et de l'eau d'irrigation des terres cultivées, qui sont riches en engrais chimiques.

D'après Helmaoui et al (2013), le tableau 4 récapitule les valeurs des paramètres globaux de la pollution eutrophique des eaux des différents oueds en Algérie. Il semble évident que certains oueds sont touchés par le problème de l'eutrophisation.

Tableau 4 : Variations de la composition nutritive des eaux des différents oueds en Algérie (Helmaoui et al, 2013).

Bassin	Oued	Les éléments nutritifs (mg/l)				Etat de la qualité
		NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+	PO_4^{3-}	
Oued Saida	Saida	94	1,2	0,5	25	Mauvaise
Haut Tafna	Tafna	32	0	2,4	0	Moyenne
Isser Mouillah	Isser Mouillah	55	0	7,4	0	Mauvaise
Hammam Boughrara	Tafna et Mouillah	11,6	9	5,4	2,8	Bonne
Cheria	Oued Cheria	100	5	10	1,64	Mauvaise
Zit-Emba	El-Hammam	1,1	1,8	0,03	0,5	Bonne
Kébir-Rhumel	Rhumel	23,5	0,14	3,93	3,42	Bonne
	Kébir	0,08	0	0	0	Bonne
Côtiers	Djendjene	3,83	0,01	0,05	0,63	Bonne
	Saf-Saf	0,02	5	0,77	0,66	Bonne
	Ouest Kébir	0,07	17,1	4,73	3,08	Bonne

1.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des données sur les propriétés générales des nitrates, une idée sur la présence des nitrates, un bref aperçu sur les effets des nitrates sur l'homme et sur l'environnement, les normes de potabilité et enfin une exposition des données sur la pollution nitrique des eaux algériennes publiées par plusieurs chercheurs. Nous avons pu en tirer que :

- Les nitrates sont des composés chimiques naturellement présents dans l'environnement, notamment dans les sols et dans les eaux,
- La source anthropique majeure des nitrates est attribuable aux activités humaines,
- Les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine, ils se transforment dans l'organisme en nitrites qui réduisent les capacités de l'hémoglobine à transporter l'oxygène. Les nourrissons et les femmes enceintes sont les populations les plus sensibles. Les études menées pour évaluer le risque cancérogène des nitrates ne permettent pas de tirer des conclusions définitives. En absence de certitudes absolues, ces résultats imposent de prendre les précautions nécessaires afin de préserver la santé humaine,
- Ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation,
- Certaines eaux algériennes ; souterraines et de surface sont touchées par la pollution nitrique.

Afin de limiter les effets toxiques des nitrates, il est important de prévoir des procédés de traitement adéquats. Pour atteindre cet objectif on a essayé dans le deuxième chapitre bibliographique d'étudier un procédé de traitement peu coûteux et efficace pour l'élimination des nitrates des eaux naturelles polluées.

Chapitre 2

Généralités sur l'adsorption

2.1. Introduction

L'élimination des nitrates dans les milieux aqueux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Dans la dernière décennie, les recherches se sont orientées vers les méthodes physico-chimiques et notamment le procédé d'adsorption (Bhatnagar et al, 2008 ; Ahmadi et al, 2017 ; Liu et al, 2018).

Ce présent chapitre présente tout d'abord l'aspect théorique des procédés d'adsorption, soit les définitions nécessaires à la compréhension de cette technique, l'aspect de la cinétique de l'adsorption, les types et les modélisations des isothermes d'adsorption sur les matériaux adsorbants, ensuite les propriétés texturales des principales familles des matériaux adsorbants, en particulier les argiles et les charbons actifs. En fin, nous exposons une synthèse bibliographique sur les résultats des principaux travaux antérieurs réalisés sur l'adsorption de l'ion nitrate sur les différents types d'argile et de charbon actif.

2.2. Généralité sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané (Figure 5) par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses (Stoekli et al, 1998). Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide ; surface géométrique pour un solide non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne des pores ; la surface totale est accessible aux molécules du fluide.

Le phénomène d'adsorption se traduit par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases par fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide, et qui mis en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons covalentes, interactions électrostatiques et forces de Van Der Waals (Robert, 1989 ; Chitour, 1992 ; Laurette, 2004).

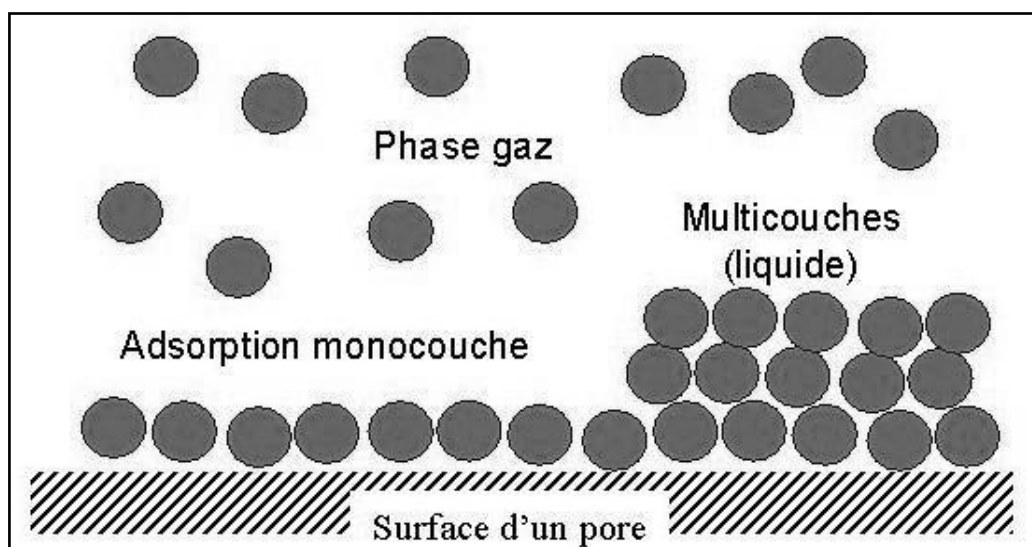


Figure 5 : Schéma simplifié illustratif du phénomène d'adsorption (Laurette, 2004).

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption chimique (chimisorption) et adsorption physique (physisorption).

L'adsorption chimique ou chimisorption est lente et irréversible. Elle est très spécifique et s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. Elle est due à la formation des liaisons chimiques covalentes et permanentes entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et par conséquent la destruction de molécules d'adsorbats et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption met en jeu une énergie de transformation chimique élevée supérieure à 80 kJ/mol et donc une désorption très difficile (Slasli, 2002 ; Bhatnagar, 2012 ; Marzougui, 2016).

Par contre, l'adsorption physique ou physisorption est un phénomène réversible, rapide et peu spécifique qui résulte de l'attraction entre les molécules composant la surface de l'adsorbant et les molécules du soluté de la phase fluide (adsorbat). Les forces attractives mises en jeu sont de nature physique, et comprennent les forces de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques. Ces forces des interactions peuvent être estimées par l'énergie d'adsorption produite variant entre 5 et 40 kJ/mol et qui est considérée faible expliquant ainsi la désorption totale d'adsorbats. L'adsorption physique est limitée par le phénomène de diffusion et n'entraînant pas de modification de la structure du solide et des molécules adsorbées (Desjardins, 1997 ; Bhatnagar, 2012). La figure 6 illustre la différence entre les deux phénomènes d'adsorption (la physisorption et la chimisorption).

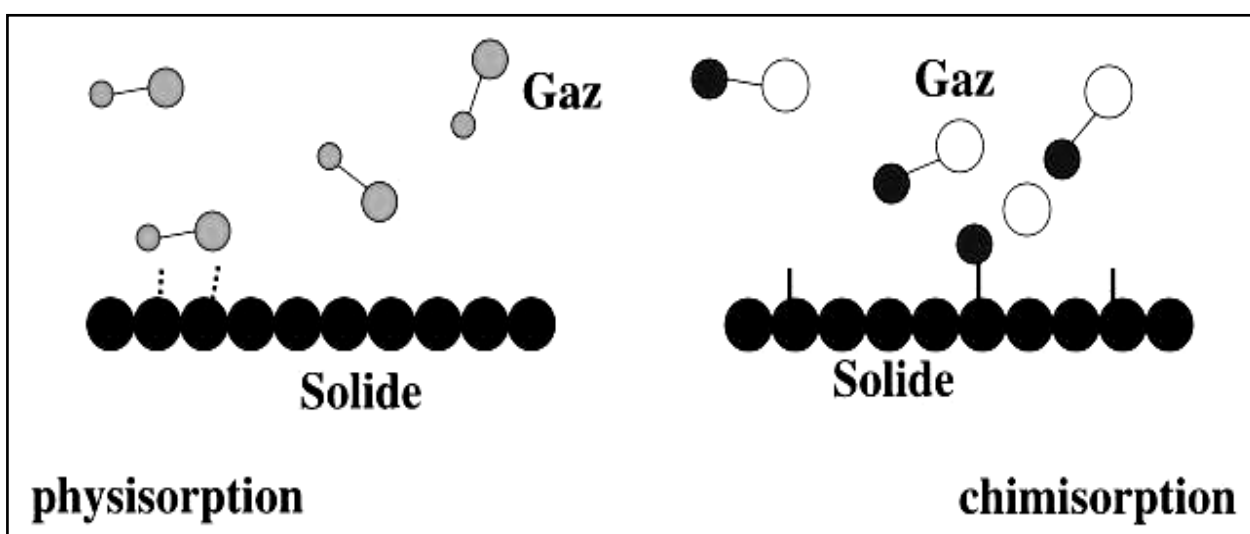


Figure 6 : Schéma simplifié montrant la différence entre la physisorption et la chimisorption (Laurette, 2004).

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches tandis que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbé exclut la possibilité de couches multimoléculaires (Marzougui, 2016). Selon Elabed (2007), le tableau 5 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 5 : Les différences entre la physisorption et la chimisorption (Elabed, 2007).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Totale	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente

2.2.1. Facteurs influençant l'adsorption

Plusieurs facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support (Mekaoui, 2001). Il s'agit des paramètres suivants :

2.2.1.1. Température du milieu

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, elle est donc favorisée par des températures basses.

2.2.1.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- La structure et la taille des molécules de l'adsorbant : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbé,
- Sa solubilité : une substance moins soluble est mieux adsorbée,
- Sa concentration.

2.2.1.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

2.2.1.3.1. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en m^2/g . Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse (S_s) est représentée par les parois des micropores et peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme, elle est reliée au volume du pore W_0 (cm^3/g) et à la largeur du pore L (nm) par une simple relation géométrique (Bansal et al, 1988) :

$$S_s (\text{m}^2/\text{g}) = 2 \cdot 10^3 \cdot W_0/L$$

2.2.1.3.2. Polarité

La polarité des molécules est souvent causée par une déformation stérique due aux forces du champ électrique. Les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent des substances non polaires (cas du charbon actif) par contre les adsorbants polaires (argiles, alumine et silice) adsorbent surtout les composés polaires (Edeline, 1992).

2.2.1.3.3. Porosité

La plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. L'importance de ce paramètre est surtout relative à la sélectivité géométrique des molécules à adsorber. En effet, la diffusion dans les pores est influencée par le diamètre des pores (Everett, 1977).

2.2.1.4. pH

Le pH est un paramètre important dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Le suivi de l'évolution de la charge de la surface de l'adsorbant est fonction du pH du milieu et nous a permis de constater que la charge de la surface passe par un état neutre, le pH correspondant à cet état est appelé pH du point de charge nulle (pHpzc). L'effet du pH de traitement sur la rétention des adsorbats est souvent étudié. La plupart des études ont prouvé que l'adsorption favorise l'élimination des anions pour un pH inférieur au pHpzc, alors qu'elle favorise l'élimination des cations dans un milieu alcalin avec un pH supérieur au pHpzc (Bentahar, 2016).

2.2.2. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. C'est un paramètre très important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre le plus souvent 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 aux diamètres des molécules d'adsorbats (Wang et al, 2007 ; Bhatnagar, 2012 ; Liu et al, 2018).

Selon Manole Creanga (2007), le transfert d'un adsorbant d'une phase liquide vers un site d'adsorption d'une phase solide fait intervenir quatre étapes ; diffusion externe, diffusion interne, diffusion de surface et adsorption. Il est représenté sur la figure 7.

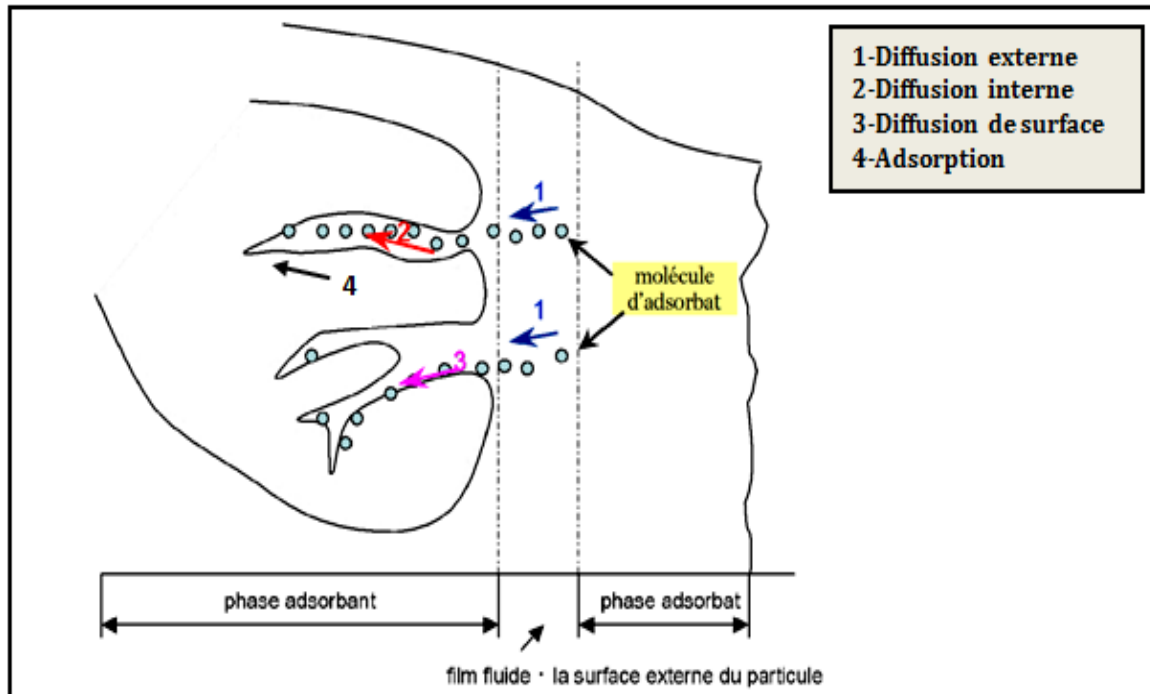


Figure 7 : Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Manole Creanga, 2007).

- 1-Diffusion externe : C'est le transfert de masse externe et correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution vers la surface externe des particules,
- 2-Diffusion interne : Consiste au transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface interne de l'adsorbant, et elle est caractérisée par le coefficient de transfert K_F ,
- 3- Diffusion de surface : La molécule adsorbant peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent ; la diffusion de surface caractérisée par un coefficient de diffusion K_d ,
- 4- L'adsorption sur les sites actifs se fait au niveau de la surface interne de l'adsorbant.

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des nitrates, plusieurs modèles ont été développés pour décrire le transfert des solutés vers la surface et les pores de l'adsorbant tels que le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

2.2.2.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren (1898) et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t (Lagergren, 1898). Il est exprimé selon l'équation suivante :

$$\text{Log } (q_e - q_t) = \text{Log } q_e - \frac{K_1}{2,303} t$$

Avec : q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g, q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g, K_1 : Constante de la vitesse de premier ordre (l/min).

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la constante de vitesse K_1 peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe $\text{Log } (q_e - q_t)$ en fonction de t .

2.2.2.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant qu'une adsorption rapide du soluté se fait essentiellement sur les sites d'énergie élevée et qu'une adsorption relativement lente au niveau des sites d'énergie faible (Bhatnagar, 2012). Il est exprimé selon l'équation suivante :

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

Avec : K_2 : La constante de la vitesse du pseudo second ordre (g/min.mg).

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/q_e en fonction de t .

2.2.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire suppose que le processus de diffusion est l'étape ultime permettant de contrôler l'adsorption (Weber et Morris, 1963). L'expression mathématique de ce modèle est la suivante :

$$qt = K_d \cdot t^{1/2} + C$$

Avec : K_d : Constante de la vitesse de diffusion intra-particulaire, C : Constante cinétique de la réaction (mg/g).

Les valeurs de K_d et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de qt en fonction de $t^{1/2}$.

Le modèle de la diffusion intra-particulaire a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption. Lorsque la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $qt = f(t^{1/2})$ sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est alors la seule étape déterminante du processus d'adsorption (Deng et Shi, 2015). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (Kumar et al, 2010).

2.2.3. Isothermes d'adsorption

2.2.3.1. Capacité d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue un facteur déterminant pour la performance de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption (Sun et Meunier, 2003). Elle peut être exprimée par la relation suivante (Masel, 1996) :

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot V / m$$

Sachant que : Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g), C_0 : Concentration initiale du substrat en mg/l à l'instant $t = 0$, C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption, V : Volume de la solution (l) et m : La masse du support (g).

2.2.3.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations du substrat adsorbé par poids d'adsorbant en fonction de la concentration ou de la pression. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (Slejko et Dekker, 1985 ; Masel, 1996). Elles permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Masel, 1996). L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène d'adsorption. Plusieurs isothermes indiquées par Leclerc et al (1994) sont établies de façon théorique ou empirique par Freundlich en 1906, Langmuir en 1915, Temkin en 1941, Hill en 1946, De Boer en 1953, Kiselev en 1958. Les plus utilisés sont les deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

2.2.3.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont (Masel, 1996) :

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

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_m \cdot [b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e)]$$

Avec : C_e : Concentration à l'équilibre exprimée en mg/l, q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en mg/g, q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en mg/g et b : La constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$1/q_e = (1/q_m) + 1/(b \cdot q_m \cdot C_e)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/(b \cdot q_m)$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_m$.

2.2.3.2.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle non linéaire dont l'équation est donnée par la formule suivante (Masel, 1996) :

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

Avec : C_e : Concentration à l'équilibre exprimée en mg/l, q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en mg/g, K_F : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide et $1/n$: La constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorbant. La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_e$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{log } K_F$.

La connaissance des paramètres d'adsorption à l'équilibre permet de déduire la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Ainsi la détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

2.3. Matériaux adsorbants

Les adsorbants microporeux sont largement utilisés pour la rétention des éléments chimiques en phase aqueuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, qui est liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité (Avom, 1982). Plusieurs adsorbants ont été développés, mais la plupart présentaient un ou plusieurs points faibles : des capacités d'adsorption pas trop élevées, une sélectivité limitée associée parfois à une régénéralité difficile et un temps assez long pour atteindre l'équilibre. A cet effet, les recherches se sont orientées vers les procédés d'adsorption utilisant des matériaux naturels tels que les charbons actifs et surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts (Ettlili, 2008).

2.3.1. Les argiles

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins dont la structure a une forme généralement aplatie. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. Ces particules sont des silicates d'alumine (phyllosilicates d'aluminium) dont la forme cristallographique la plus stable se présente sous forme d'empilements de feuillets ou d'agrégats fibreux de dimension inférieure à 2 μm . Grâce à cette structure lamellaire, les argiles en présence d'eau développent quelques propriétés plastiques et adsorbantes (Mamouni, 1979).

Géologiquement, les argiles sont définies par leur fine granulométrie ($T_g < 2 \mu\text{m}$). Chimiquement, ce sont des silicates d'aluminium le plus souvent hydratés, contenant des cations alcalins et alcalino-terreux et parfois des métaux (Mamouni, 1979). Les argiles sont constituées d'un composant minéral de base tel que la kaolinite, l'illite ou la smectite et des impuretés chimiques comme le quartz, la cristobalite, la calcite et les matières organiques (Kühnel, 1996).

2.3.1.1. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Selon la structure chimique des argiles, il est possible de les classer en trois groupes qui sont les plus rencontrés dans la nature : la famille de kaolinite (TO), la famille d'illite et de smectite (TOT) et la famille de chlorite (Khenifi, 2002 ; Wakim, 2005).

2.3.1.1.1. Couche tétraédrique

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène (O^{2-}), et le centre est occupé par un atome de silicium (Si^{4+}) qui peut être remplacé par un atome trivalent (Fe^{+3} et Al^{+3}) (Figure 8).

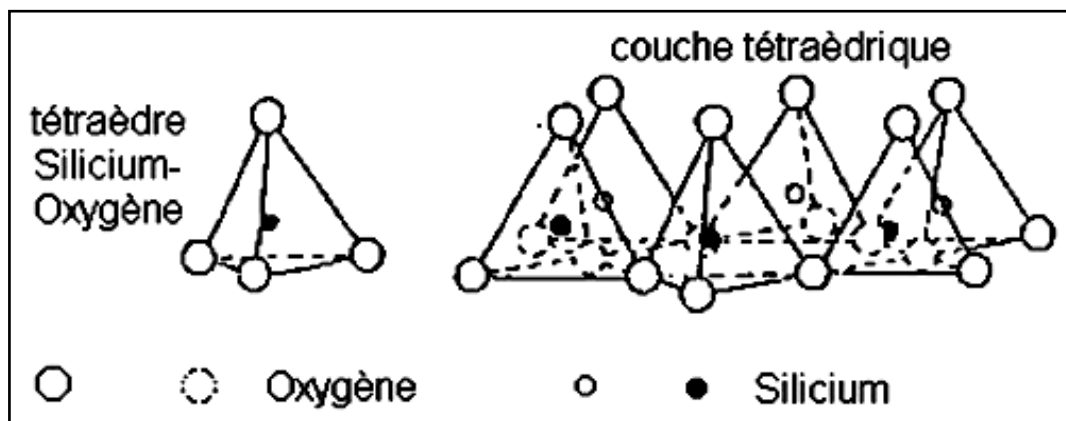


Figure 8 : Structure d'une couche tétraédrique (Clauer et Chaudhuri, 1995).

2.3.1.1.2 Couche octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes (O^{2-}) et par des groupements hydroxyles (OH^-), conférant ainsi une structure hexagonale compacte, et des centres qui peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Fe^{+3} et Al^{+3}) ou deux (Fe^{2+} et Mg^{2+}) (Figure 9).

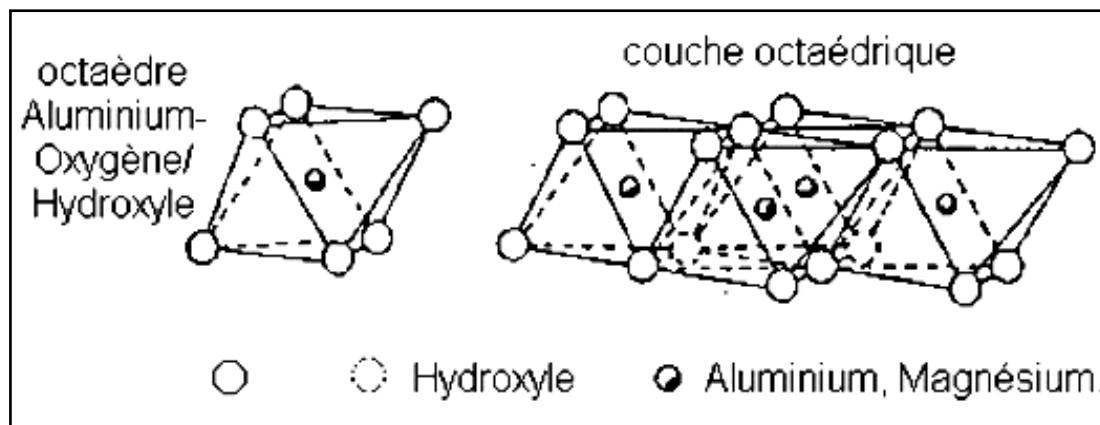


Figure 9 : Structure d'une couche octaédrique (Clauer et Chaudhuri, 1995).

2.3.1.2. Classification des argiles

Selon Caillère et al (1982), la classification des minéraux argileux est généralement basée sur les deux critères suivants : le type et la charge du feuillet (Tableau 6).

2.3.1.2.1. Type de feuillet

On peut classer les minéraux argileux en trois familles, selon la disposition et le nombre de couches ; tétraédriques et octaédriques, ainsi que de la distance interfoliaire (Caillère et al, 1982) :

2.3.1.2.1.1. Minéraux de type 1:1

Les kaolinites dont le feuillet élémentaire est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique (TO) et dont la distance interfoliaire est de l'ordre de 7Å (Caillère et al, 1982).

2.3.1.2.1.2. Minéraux du type 2:1

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdre (TOT). Selon le contenu de l'inter feuillet, l'équidistance caractéristique varie de $9,4$ à 15Å . Ce type d'argile correspond aux groupes d'illite (10Å), de smectite et de vermiculite (Caillère et al, 1982).

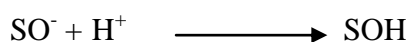
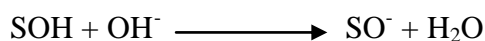
2.3.1.2.1.3. Minéraux du type 2:1:1

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets TOT et de couche octaédrique (TOTO). L'équidistance interfoliaire est de l'ordre de 14Å , l'exemple de cette classe est le chlorite (Caillère et al, 1982).

2.3.1.2.2. Charge du feuillet

Les minéraux argileux se caractérisent par deux types de charge :

- Une charge structurelle ou permanente de signe négatif localisée sur les surfaces basales et due aux déficits de charges positives créés par les substitutions isomorphiques au sein de la maille cristalline. La substitution isomorphique résulte d'un remplacement d'un cation dans la cavité tétraédrique ou octaédrique de la structure argileuse par un autre cation de valence inférieure. Ce remplacement produit un déficit de charge qui sera compensé par les cations logés dans l'espace interfoliaire (Sposito, 1984).
- Une charge de surface liée aux sites situés à la bordure du feuillet. Il s'agit des groupements silanols (Si-OH) et aluminols (Al-OH) qui peuvent être ionisés selon la valeur du pH du milieu comme le montre les équations suivantes (Sposito, 1984) :



La présence des charges électriques sur la surface des particules d'argiles attire les ions de charges opposées présents dans le milieu de manière à conserver la neutralité électrique de l'ensemble. La valeur de la charge permanente du feuillet (CEF) a servi de critère pour établir une classification des minéraux argileux (Tableau 6) (Caillière et al, 1982).

Tableau 6 : Classification des minéraux argileux (Caillière et al, 1982).

Type	Structure de la couche	Minéraux argileux
1:1 TO	1T + 1O = 4,5 Å CEF ≈ 0, 1T + 1O + EIF = 7 Å	Kaolinite, Serpentine, Halloysite
2:1 TOT	1T + 1O + 1T = 7 Å CEF ≈ 0, 1T + 1O + 1T + EIF = 9 Å	Pyrophyllite, Talc
	CEF ≈ 0,2 à 0,6, 1T + 1O + 1T + EIF = 10 à 18 Å, Cations ; Ca ²⁺ et Na ⁺	Smectite (Montmorillonite)
	CEF ≈ 0,6 à 0,9, 1T + 1O + 1T + EIF = 10 à 15 Å, Cations ; Ca ²⁺ et Na ⁺	Vermiculite
	CEF ≈ 0,9, 1T + 1O + 1T + EIF = 10 Å Cation ; K ⁺	Illite, Glauconite
	CEF ≈ 1, 1T + 1O + 1T + EIF ≈ 10 Å Cations ; K ⁺ , Ca ²⁺ et Na ⁺)	Micas
2:1:1 TOTO	CEF ≈ Variable, 1T + 1O + 1T + 1O + EIF = 14 Å	Chlorite
Légende du tableau :		
■ CEF : Charge électrique du feuillet et EIF : Espace interfoliaire en Å.		

2.3.1.3. Les argiles bentonitiques

Les smectites, dont la montmorillonite et la bentonite, appartiennent à la famille des phyllosilicates 2:1 gonflant. Le feuillet élémentaire est caractérisé par l'empilement de 2 couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. Les feuillets sont séparés par un espace interfoliaire varie de 9,4 à 15 Å. Les minéraux argileux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La smectite et notamment la montmorillonite présentent un comportement différent des autres argiles car sa structure se modifie au cours de son hydratation (Figure 10) (Moore et Reynolds, 1997).

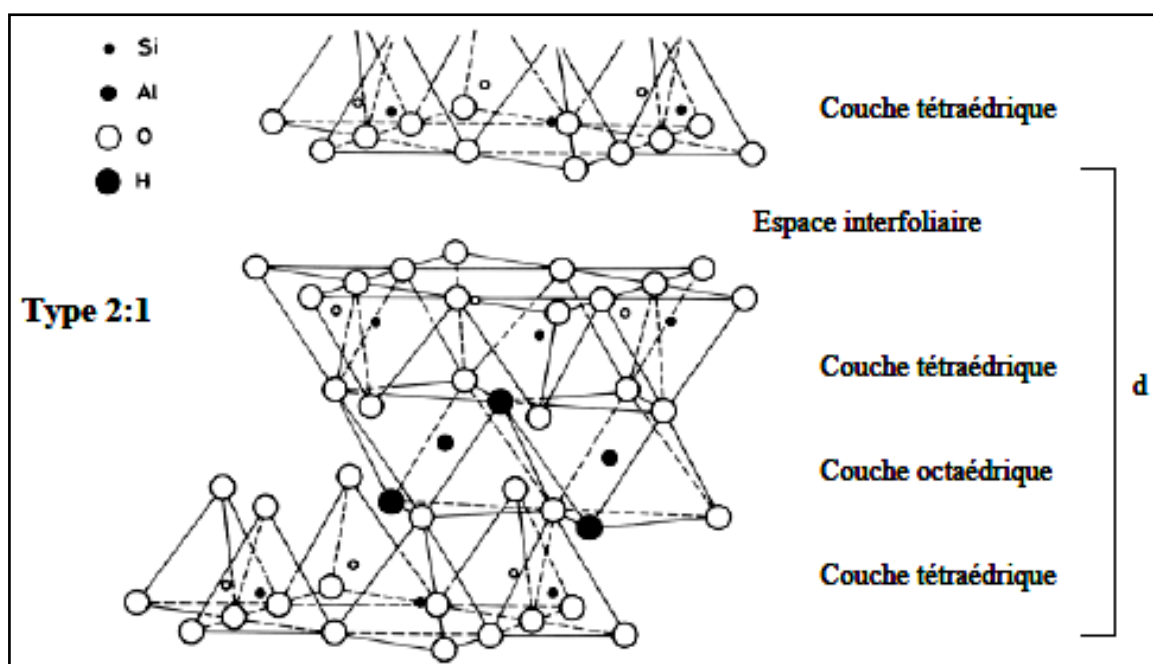


Figure 10 : Représentation schématique de la structure de la smectite (Clauer et Chaudhuri, 1995).

La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de montomorillon de la vienne en France. On la retrouve en grande proportion dans la bentonite. La montmorillonite est une argile gonflante de charge superficielle négative qui est due essentiellement à la substitution du silicium (Si^{4+}) de la couche tétraédrique par l'aluminium (Al^{3+}) et de la substitution de l'aluminium (Al^{3+}) de la couche octaédrique par Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ou Ni^{2+} . Du fait de la substitution, des charges négatives non compensées sont produites entre les feuillets au sein du réseau cristallin et sont responsables de 80 % de la capacité d'échange cationique (CEC). La charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium (Na^+) et/ou le calcium (Ca^{2+}). Les montmorillonites compensées par des cations du calcium sont appelées des montmorillonites calciques et lorsqu'elles sont compensées par des cations du sodium sont appelées des montmorillonites sodiques (Caillère et al, 1982).

La capacité d'échange cationique (CEC) est exprimée en cmole-charge/kg de solide ou en meq/100 g de solide et comprise entre 80 et 120 meq/100g (Bouchet et al, 2000) (Figure 11).

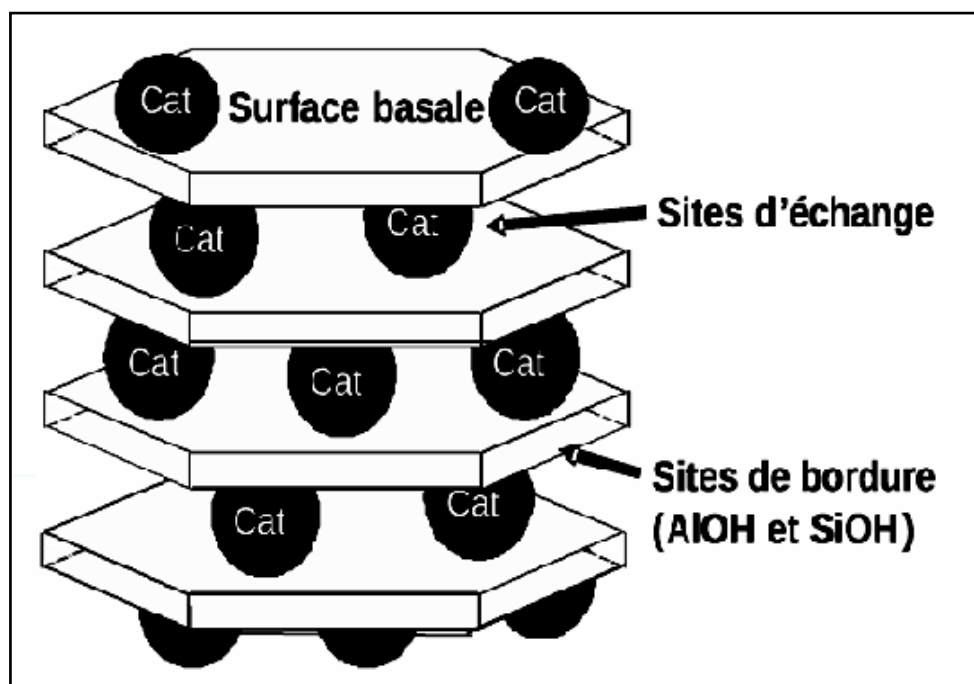
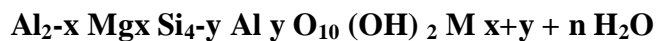


Figure 11 : Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux (Bouchet et al, 2000).

La formule chimique de la structure de la montmorillonite est donnée comme suit :



M : Cations échangeables

La bentonite est une argile colloïdale dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux Etats-Unis, connue aussi sous le terme de terre à foulon. Elle est en général constituée de montmorillonite appartenant à la famille des smectites, elle est soit sodique (Na^+) soit calcique (Ca^{2+}). La bentonite se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ce qui confèrent aux bentonites un vaste champ d'application par exemple : dans le traitement des eaux polluées (Rhodes et Brown, 1994), comme boue de forage, comme catalyseur, dans l'industrie du papier, des peintures, des produits cosmétiques et pharmaceutiques et en chromatographie (Cases et Villieras, 1992). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes, ils sont constitués de smectites avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest, en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhab et al, 1988 ; Boukerroui et Said Ouali, 2000).

2.3.1.3.1. Activation des argiles bentonitiques

Les argiles dans leur état naturel présentent des propriétés (surfaces spécifiques, capacité d'adsorption, espace interfoliaire) assez faibles. Pour améliorer leurs propriétés plusieurs chercheurs ont étudié des méthodes de modification des argiles par l'échange des cations interfoliaires par des molécules organiques, des métaux et des tensioactifs (Bhattacharyya et Gupta 2008), afin d'obtenir des matériaux argileux à structures microporeux avec un grand espace interfoliaire et une surface spécifique élevée. Autres procédures peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés de la bentonite notamment l'activation par les acides ; sulfurique (H_2SO_4) et chlorhydrique (HCl), qui se fait à une température élevée (Mena-Duran et al, 2007 ; Gammoudi et al, 2011). Les argiles modifiées et activées sont utilisées comme matériaux adsorbants, elles ont un grand pouvoir adsorbant pour l'élimination du nitrate dans les solutions aqueuses (Mena-Duran et al, 2007 ; Bagherifam et al, 2014 ; El-Ouardi et al, 2015 ; Kheliel et al, 2016).

2.3.1.3.2. Mode d'adsorption des ions sur la surface d'argile

Quand l'argile est en suspension dans l'eau, deux types d'interaction des ions en solution avec les argiles. Le premier aspect de l'adsorption considère des mécanismes de complexation de surface ou d'interaction électrostatique à la surface chargée du matériau, et qui correspond aux forces de Van der Waals. Le deuxième type est la théorie des échangeurs d'ions, qui se fait entre l'adsorbat et les minéraux constituant l'adsorbant (Sposito, 1989 ; Kraepiel et al, 1999). Ces deux types d'interaction ont été utilisés dans la littérature pour interpréter les mécanismes d'adsorption des ions minéraux de l'eau sur les matériaux argileux (Sei, 1998).

2.3.2. Charbon actif

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus anciens et les plus couramment utilisés dans le traitement des eaux. Ils peuvent être obtenus à partir de plusieurs matériaux contenant du carbone organique d'origine végétale, animale ou minérale après un traitement convenable. Ils sont préparés à partir de plusieurs types de matières premières telles l'antracite (Castello et al, 2001), les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la bagasse, la mélasse, la coque de noix de coco, et autres (El-Hendawy, 2003).

Les charbons actifs commerciaux sont activés avec la méthode physique sous atmosphère de CO_2 , O_2 , vapeur d'eau ou autres gaz à des températures comprises entre 800 °C et 1100 °C (Kraehenbuehl et al, 1986 ; Wu et al, 2005) ou par activation chimique utilisant des produits oxydants tels que : $ZnCl_2$, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, NaOH puis calcinés après imprégnation à des températures comprises entre 300 et 700 °C (Linares-Solano et al, 1990 ; Girgis et al, 2002).

L'activation physico-chimique des charbons entraîne une élimination des substances volatiles et une consommation partielle interne des charbons actifs, leur conférant ainsi une grande porosité interne et des propriétés texturales importantes (surface spécifique et groupement fonctionnel).

Les charbons actifs commerciaux sont disponibles en poudre, en grains, en fibres, en tissu ou en nanotube (Dabrowski et al, 2005 ; Bhatnagar, 2012).

Les charbons actifs sont des adsorbants constitués d'une structure chimique amorphe. Ils présentent à leur surface des groupements fonctionnels qui peuvent être considérés comme des sites d'adsorption, ces sites peuvent être acides, basiques ou neutres en fonction de leur mode d'activation. En effet, les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques, ces sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile (Figure 12). D'autre part, les sites basiques sont de type base de Lewis. Ces diverses fonctions jouent un rôle très important lors de l'adsorption particulièrement pendant la chimisorption car selon leur nature et leur nombre elles déterminent les aspects qualitatifs et quantitatifs de l'adsorption (Zarrouki, 1990 ; Mamane et al, 2016).

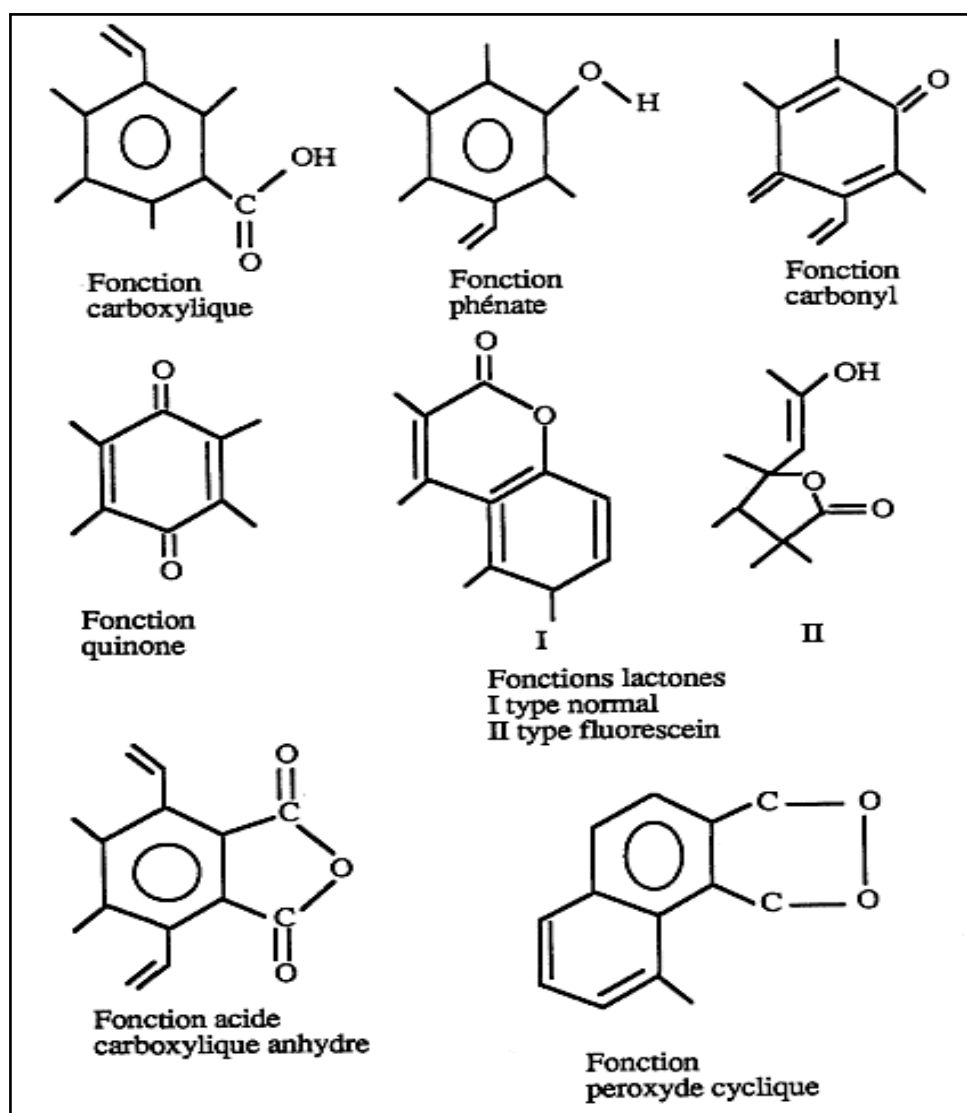


Figure 12 : Représentation schématique des groupements fonctionnels du charbon actif (Mattson et Mark, 1971).

2.3.2.1. Propriétés et caractéristiques du charbon actif

L'action des charbons actifs sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur leur surface. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Cette surface peut atteindre plusieurs centaines de m^2 par gramme d'adsorbant. La majeure partie de la surface d'adsorption est constituée par celles des pores. Il est important donc de connaître la taille de ces pores pour mieux cibler les entités à éliminer, vu que les molécules ayant des tailles plus grandes de celles des pores ne seront pas captées sur le charbon actif (Elabed, 2007). Les pores sont des espaces retrouvés dans l'adsorbant en périphérie des grains et ils présentent des formes et des dimensions qui peuvent être très différentes. Dans le cas des charbons actifs, il s'agit de failles de plusieurs microns et/ou des interstices d'une dizaine d'Angströms. Dubinin (1966) a proposé une classification conventionnelle en trois catégories, lesquelles sont : les micropores, les pores de transition (mésopores) et les macropores. Les limites correspondantes sont très arbitraires, les micropores sont de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms de diamètre, tandis que les macropores peuvent atteindre 1000 Å.

Selon Kania (2010) et Dubinin (1966), la figure 13 montre la différence entre la surface interne et externe d'un charbon actif, et le tableau 7 donne des renseignements sur les caractéristiques poreuses des charbons actifs.

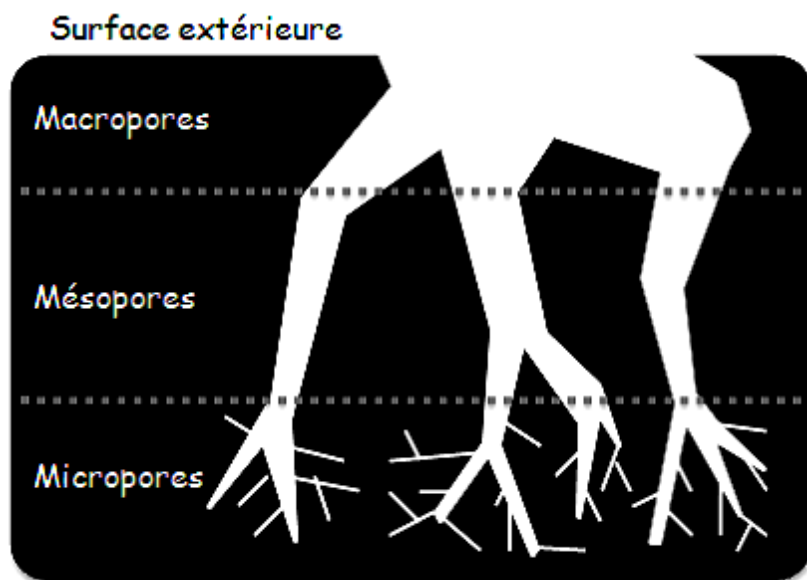


Figure 13 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif (Kania, 2010).

Tableau 7 : Caractéristiques des charbons actifs (Dubinin, 1966).

Nature du pore	D (Å)	Vp (cm ³ /g)	Ss (m ² /g)
Micropores	20-200	0,2-0,6	400 - 900
Mésopores	100-100	0,002-0,1	20 - 70
Macropores	≥1000	0,2-0,8	0,5 - 2

Légende du tableau :
 ■ D : Diamètre (Å) ■ Vp : Volume poreux (cm³/g) et Ss : Surface spécifique (m²/g).

2.3.2.2. Mise en œuvre du charbon actif

Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux dans les stations de potabilisation des eaux et surtout dans l'étape de finition (Otowa et al, 1997). C'est un bon adsorbant qui peut stabiliser le pH (Wadhawa et al, 1997), améliorer le goût et l'odeur de l'eau à traiter, capter plusieurs types de polluants tels que les matières organiques (Castilla, 2004), les métaux lourds (Lyubchik et al, 2004), les pesticides (Pelekani et Snoeyink, 2000), les entités biologiques, les colorants et d'autres matières minérales, les chlorures et les nitrates en l'occurrence (Rajeshwarisivaraj et Subburam, 2002). De plus, le charbon actif est pratiquement inerte, thermiquement stable et ses conditions d'utilisation sont très simples et faciles (il peut être employé sous diverses conditions expérimentales). De même, Masschelein (1992) et Gupta et al (2009) ont démontré que le charbon actif est un matériau non sélectif, il adsorbe physiquement les contaminants organiques et minéraux par des forces de van der Waals.

Au cours du procédé du traitement, le charbon actif en grains (CAG) possède des propriétés adsorbantes pour les micropolluants et il constitue un bon support pour le développement bactérien (Le Cloirec, 1985). Par contre, le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en filière de potabilisation avec les réactifs de coagulation et de floculation, il s'agit d'une technique couramment employée afin d'améliorer la qualité des eaux. La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation, et son coût va obliger ses utilisateurs à le régénérer après usage. Après utilisation, le charbon actif en poudre (CAP) doit être incinéré ou placé en décharge, par contre le charbon actif en grains (CAG) il est régénérable. Trois techniques sont employées à cet effet, afin de nettoyer les pores des charbons en grains (CAG) : la régénération thermique qui perturbe la porosité initiale, la régénération chimique faite soit par l'eau, par des acides, par des bases, par oxydoréduction ou par des solvants organiques et la régénération biologique qui permettra de prolonger la durée de vie de matériau (Le Cloirec, 1985 ; Degremont, 2005).

2.4. Synthèse des travaux d'élimination des nitrates par adsorption

Cette partie du chapitre donne une vue globale sur les travaux antérieurs réalisés dans le domaine d'adsorption du nitrate par les argiles et les charbons actifs (CA). Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en jeu. Les rendements d'adsorption des nitrates sont proportionnels à la surface spécifique et au volume poreux total. En effet, plusieurs paramètres opératoires du milieu du traitement peuvent affecter l'adsorption des nitrates tels que le type de l'adsorbant, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale en nitrates, le milieu de traitement, le pH et la température. Ces paramètres pourraient être optimisés afin d'améliorer la capacité d'adsorption du nitrate (Rouquerol et al, 2003).

2.4.1. Sur les argiles

Özcan et al (2005) ont montré que l'adsorption de l'ion nitrate sur les argiles de sépiolite naturelles et modifiées par un tensioactif est très dépendante du pH, et elle est liée aussi au changement des groupements de surface de la sépiolite en milieu aqueux. Ils ont trouvé que les meilleurs résultats ont été obtenus à pH acide égal à 2, avec des capacités d'adsorption aux alentours de 23,22 mg/g pour la sépiolite naturelle et de 27,91 mg/g pour la sépiolite modifiée. Ils ont expliqué cet effet par une augmentation de l'attraction électrostatique entre les sites (SOH^+) de la sépiolite chargés positivement et les ions nitrates chargés négativement ; dans un milieu acide les sites négatifs à la surface diminuent selon $\text{SO}^- + \text{H}^+ \equiv \text{SOH}$ alors que le nombre de sites positifs augmentent selon $\text{SOH} + \text{H}^+ \equiv \text{SOH}_2^+$ au fur et à mesure de la diminution du pH.

Cependant, en augmentant la dose de l'adsorbant jusqu'à 10 g/l, Öztürk et Bektas (2004) trouvent des capacités d'adsorption pour la sépiolite naturelle plus faibles (3,46 mg/g) que la sépiolite activée par l'HCl (9,8 mg/g), et ceci est dû à l'augmentation de l'attraction électrostatique entre les sites chargés positivement (H^+) de la sépiolite activée et les nitrates chargés négativement.

Cengeloglu et al (2006) montrent que l'argile rouge activée présente une capacité d'adsorption de l'ordre de 5,858 mg/g pour une solution contenant initialement 100 mg/l des nitrates et en présence de 4 g/l d'adsorbant. Tandis que, l'argile brute présente une capacité inférieure à 1,859 mg/g et la sépiolite naturelle présente une capacité très faible de 3,5 mg/g dans les mêmes conditions, ce qui pourrait être lié aux sites actifs exprimant une différence d'affinité aux ions nitrates et l'hétérogénéité de la surface des adsorbants. Mena-Duran et al (2007) ont traité l'adsorption des ions nitrates dans l'eau distillée par trois types de montmorillonite activée avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) et chlorhydrique (HCl) : SC-01 (H_2SO_4 , 2 N), SC-02 (H_2SO_4 , 4 N) et HU-01(HCl, 2 N). Pour les conditions opératoires suivantes : concentration initiale en nitrate de 40 mg/l en présence des deux masses d'adsorbant 0,2 et 1 g, ils ont retrouvé que les rendements d'adsorption du nitrate sur la montmorillonite activée avec l'acide chlorhydrique (HU-01) sont supérieurs à ceux obtenus par la montmorillonite activée avec l'acide sulfurique (SC-01 et SC-02).

Pour les trois montmorillonites testées, les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant de 0,2 à 1 g ; les valeurs de rendements d'adsorption du nitrate sur SC-01, SC-02 et HU-01 sont respectivement 9,06, 11,19, 13,74 % pour 0,2 g d'adsorbant et 18,22, 13,47, 22,28 % pour 1 g d'adsorbant. Les auteurs expliquent cette augmentation des rendements par le fait que HU-01 possède une surface spécifique plus élevée que celle de SC-01 et de SC-02 et qui est de l'ordre de 339,50 m²/g.

Pour une concentration initiale en nitrate de 280 mg/l, dans un milieu tamponné à pH 7 et à une température de 30°C, Bhardwaj et al (2012) ont montré que l'augmentation de la dose des argiles (montmorillonites et clinoptilolite) brutes et modifiées de 1 à 4 g/l entraîne une augmentation du taux d'élimination du nitrate de 38 à 80 % pour les argiles modifiées et de 8 à 23 % pour les deux argiles brutes de montmorillonites et de clinoptilolite. Ces auteurs ont remarqué que le rendement d'adsorption du nitrate sur les argiles testées augmente de 5 à 9 % avec l'augmentation de la température de 30 à 40 °C.

Lee et al (2012) ont étudié la rétention du nitrate par une montmorillonite saturée par les différents cations ; Al²⁺, Fe²⁺ et Mg²⁺, ils ont mis en évidence le rôle du cation compensateur sur l'efficacité d'adsorption, et ont montré donc que l'adsorption du nitrate varie en fonction du cation échangé selon l'ordre suivant : Mg²⁺ (8 %) < Al²⁺ (32 %) < Fe²⁺ (39 %).

Selon Gammoudi et al (2012), en utilisant les smectites modifiées en présence de Zn²⁺, Ca²⁺ et Na⁺ respectivement, ils ont montré que l'élimination des ions nitrates sur le zinc-smectite est plus importante que le calcium-smectite et le sodium-smectite. La capacité d'adsorption maximale du nitrate sur le zinc-smectite était de 18,11 mg/g avec un pourcentage d'adsorption de 36 %.

Hamoudi et Belkacemi (2013) ont préparé des matériaux mésoporeux à base de silice modifiée (MCM, MS et SBA) pour l'adsorption du nitrate dans l'eau distillée, et ils ont retrouvé une forte différence des quantités adsorbées (de 20 à 44 mg/g) et des rendements d'élimination des nitrates (de 20 à 34 %) entre les adsorbants testés selon le traitement chimique employé pour l'activation de l'adsorbant.

Bagherifam et al (2014) en utilisant 2 g/l de la montmorillonite sodique modifiée pour adsorber les nitrates en eau distillée avec des concentrations variables (12,4, 24,8, 37,2, 49,6 et 62 mg/l) à une température ambiante de 25 ± 2 °C, ils ont remarqué des capacités d'adsorption très faible selon le modèle de Langmuir de l'ordre de 0,67 mg/g. Ces auteurs indiquent aussi que la présence des anions chlorures, bicarbonates et sulfates a un effet négatif sur la capacité d'adsorption de l'ion nitrate selon cet ordre : Cl⁻ > SO₄²⁻ > CO₃²⁻.

El-Ouardi et al (2015) ont montré que le pH optimal pour l'adsorption des nitrates sur la kaolinite est un pH acide égal à 2 avec un rendement de 92,72 %.

Mohsenipour et al (2015) mentionnent que l'adsorption des nitrates dans l'eau distillée sur la kaolinite est largement affectée par les conditions expérimentales (10 g/l de kaolinite, pH = 2 et T = 25 °C) ; en effet, la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination des ions nitrates augmentent respectivement de 22,2 à 27,5 % et de 0,10 à 1,24 mg/g avec l'augmentation de concentration initiale en nitrates de 45 à 450 mg/l.

Ben Hamouda et al (2017) ont étudié l'élimination des ions nitrates dans l'eau distillée (225 mg/l) par adsorption sur la bentonite de Maghnia activée par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et sur un mélange de bentonite de Maghnia avec la chaux (2 g/l), ils ont constaté que le rendement d'adsorption des nitrates est de 65 et 98 % respectivement pour la bentonite activée (H_3PO_4) et le mélange bentonite-chaux.

Ouakouak (2017) a étudié l'adsorption des nitrates sur la bentonite de Maghnia brute (Bb) et après activation chimique (Ba) par l'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont mis en évidence que la quantité maximale adsorbée était de 8 mg/g (20 %) et 5,80 mg/g (14,50 %) pour la Bb et la Ba respectivement. Les paramètres réactionnels comme le pH du milieu, la dose de l'argile et la teneur initiale en polluant affectent l'adsorption des ions nitrates d'une manière significative.

2.4.2. Sur le charbon actif

Les travaux de Öztürk et Bektas (2004) ont montré que l'adsorption des nitrates (100 mg/l) sur 10 g/l de charbon actif en poudre (CAP) donne le maximum d'élimination à pH 2 avec un rendement de 62 %, ce rendement diminue avec l'augmentation du pH. Ils ont aussi remarqué que les éléments inhibiteurs sont par ordre décroissant NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} .

Des capacités d'adsorption très faibles ont été retrouvées pour le charbon actif en fibre (CAF) traité ou pas par le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) (Namasivayam et Sangeetha, 2006).

Bhatnagar et al (2008) ont trouvé que la capacité d'adsorption de 36,5 mg/l des nitrates sur 10 g/l de charbon actif en grains (Zn-CAG) était de 10,2 mg/g à pH 5,5.

Rezaee et al (2008) ont montré que l'adsorption des nitrates sur le charbon actif (CA) traité par Zn^0 ou $ZnSO_4$ est plus efficace que le charbon actif brut, et les rendements d'élimination des nitrates étaient 80, 60 et 15 % respectivement pour CA- Zn^0 , CA- $ZnSO_4$ et CA. Selon ces auteurs, la présence du Zn favorise l'apparition de charges positives à la surface du charbon actif.

Cho et al (2011) ont remarqué que l'utilisation de charbon actif en grains (CAG) traité par un polymère (CPMG) peut améliorer le rendement de rétention des nitrates à plus de 45 % par rapport à l'utilisation de l'adsorbant à l'état brut ; ce rendement diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 45°C. Les éléments inhibiteurs sont par ordre croissant les sulfates suivis par les chlorures puis les phosphates, tandis que les anions carbonates ont un effet neutre.

Mishra et Patel (2009) ont trouvé des capacités d'adsorption très faibles de l'ordre de 1 mg/g lors de l'élimination de 25 mg/l des nitrates par l'utilisation de 2 g/l du charbon actif.

Demiral et Gunduzoglu (2010) ont montré que les nitrates (100 mg/l) en solutions aqueuses peuvent être éliminés avec une efficacité de 41,2 % par l'adsorption sur charbon actif (0,1 g/l) d'origine végétale traité de $ZnCl_2$, cette activation augmente la surface spécifique qui peut atteindre 1826 m²/g. Le pH de la solution pourrait aussi influencer sur la rétention des nitrates sur le charbon actif (CA), dans cette même étude il a été prouvé que l'adsorption du nitrate augmente de 34,68 à 41,2 % avec la diminution du pH de 10,15 à 3 et que le maximum de rétention a été obtenu à pH acide égal à 3. Demiral et Gunduzoglu (2010) expliquent cette différence du rendement d'adsorption par le fait que la charge négative à la surface du charbon (CA) est réduite en raison de l'excès de protons H^+ dans les solutions à pH acide. En conséquence, lorsque le pH du milieu diminue, le nombre de sites chargés positivement augmente. Un site de surface chargée positivement sur le charbon actif favorise l'adsorption des anions nitrates par une attraction électrostatique.

Moşneag et al (2013) ont montré que la dénitrification d'une eau souterraine contenant 58,44 mg/l sur 20 g/l de charbon actif en grains (CAG) est efficace à une température ambiante de 20°C et le meilleur rendement d'élimination des nitrates qui est de 86,2 % a été obtenu après 120 minutes d'agitation.

Ahmadi et al (2017) ont activé un charbon actif en grains (CAG) commercial par la réaction de Fenton (Fe^{2+} et H_2O_2 , $Rap (FeH_2O_2/CAG) = 0,06$) dans les conditions expérimentales suivantes : pH = 4, T = 25°C, concentration en nitrates = 10 mg/l et en présence d'une dose de charbon actif (CAG ou MCAG) 1,5 g/l. Les auteurs ont montré que le charbon modifié (CAG-M) est plus performant que le charbon actif brut pour l'élimination du nitrate et les rendements ainsi obtenus sont 83,4 et 67,2 % respectivement pour CAG-M et CAG.

Ouakouak (2017) a montré que les deux charbons actifs commerciaux utilisés (CAP et CAG) ont présenté un pouvoir adsorbant important pour les nitrates. Dans l'eau distillée, la quantité adsorbée à l'équilibre était de 8,17 mg/g en utilisant le CAP. Par contre, le CAG peut retenir une quantité de 13,16 mg/g. L'adsorption est influencée par la valeur du pH de la solution, par la dose de charbon actif introduite et par la concentration initiale en nitrates.

Liu et al (2018) ont testé un charbon granulaire à base de noix de coco brut et activé avec du $ZnCl_2$ pour adsorber les ions nitrate, ils ont remarqué que l'activation chimique améliore les capacités d'adsorption des nitrates. Selon l'équation de Langmuir la capacité d'adsorption maximale calculée est de 0,28 mg/g pour le matériau non modifié et de 14,01 mg/g pour le matériau modifié.

Dans les deux tableaux ci-dessous (8 et 9) on a résumé les capacités et les rendements d'adsorption des nitrates sur les argiles et les charbons actifs selon quelques travaux de recherche.

Tableau 8 : Résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur les argiles.

Solutions synthétiques d'eau distillée							
Argile	[Ads]	T	pH	[NO ₃ ⁻] ₀	Q	R (%)	Référence
Sépiolite	10	30	SA	100	3,46	34,6	Öztürk et Bektas, 2004
Sépiolite HCl		5			9,8	98	
Sépiolite	0,2	60	2	20	23,22	23,22	Özcan et al, 2005
Sépiolite DEDMA					27,91	27,91	
Argile rouge HCl	4	60	6	100	18,50	74	Cengeloglu et al, 2006
Bentonite H ₂ SO ₄ (2N)	0,2	30	SA	40	18,12	9,06	Mena-Duran et al, 2007
Bentonite H ₂ SO ₄ (4N)					22,38	11,19	
Bentonite HCl (2N)					27,48	13,74	
Bentonite H ₂ SO ₄ (2N)	1	4080			7,288	18,22	
Bentonite H ₂ SO ₄ (4N)					5,388	13,47	
Bentonite HCl (2N)					8,912	22,28	
Bentonite HDPy	20	20160	SA	62-620	24,366 ± 0,310	40-90	Behnsen et Riebe, 2008
Bentonite HDTMA							
Bentonite BE							

Tableau 8 : Résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur les argiles (Suite 1)

Argile	[Ads]	T	pH	[NO ₃ ⁻] ₀	Q	R (%)	Référence
Smectite Zn	2	60	5,6	100	1,88	3,76	Gammoudi et al, 2012
Bentonite HDPy	2	30	SA	62	29,45	95	Bagherifam et al, 2014
Kaolinite	10	120	2	45-450	0,10-1,24	22,2-27,5	Mohsenipour et al, 2015
Kaolinite	1	180	2	300	278,16	92,72	El-Ouardi et al, 2015
Bentonite Chaux	2	10	4	225	110,25	98	Ben Hamouda et al, 2017
Bentonite H ₃ PO ₄	2	40	4	225	73,125	65	Ben Hamouda et al, 2017
Bentonite Maghnia	1	90	SA	40	8	20	Ouakouak, 2017
Solutions synthétiques d'eau usée							
Argile rouge-Al ²⁺	1,25	1440	4,65	30	7,68	32	Lee et al, 2012
Argile rouge-Fe ²⁺					9,36	39	
Argile rouge-Mg ²⁺					1,92	8	
Légende du tableau :							
- [Ads] : Dose introduite de l'argile (g/l), T : Temps d'agitation en minutes, [NO ₃ ⁻] ₀ : Concentration initiale en nitrates (mg/l),							
- Q : Capacité d'adsorption (mg/g), R : Rendement d'élimination du nitrate (%), SA : Sans ajustement du pH.							

Tableau 9 : Résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif.

Solutions synthétiques d'eau distillée							
Charbon	[Ads]	T	pH	[NO ₃ ⁻] ₀	Q	R (%)	Référence
CAP	10	45	SA	100	4,14	41,4	Öztürk et Bektas, 2004
CAG-ZnCl ₂	10	25	5,5	25-50	2,07-3,40	82,80-68	Bhatnagar et al, 2008
CA	1-6	120	6,2	10-50	2	20	Rezaee et al, 2008
CA-Zn		45			16	80	
CA-ZnSO ₄		17			64		
CA-CPB	2	10	SA	25	1,1	8,8	Mishra et Patel, 2009
CA-CPM					1,3	10,4	
CAG	2,5	240	3-8	27,9	7-9,5	62,72-85,13	Cho et al, 2011
CAG-ZnCl ₂	10	30	5	25	1,75	70	Khan et al, 2011
		90		115	4,59	39,91	
CA-NaOH	0,2	60	SA	50-400	17,7-70,2	7,08-3,51	Zhang et al, 2013
CAG	66,67	60	6,5	50-175	0,57-1,61	76,09-61,54	Asl et al, 2016
CAG	1,5	120	4	10	4,48	67,2	Ahmadi et al, 2017
CAG-H ₂ O ₂					5,56	83,4	
CAG-ZnCl ₂	4	120	SA	10-100	0,47-2,49	18,8-9,96	Liu et al, 2018

Tableau 9 : Résumé des résultats de quelques travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif (Suite 1)

Eau usée							
Charbon	[Ads]	T	pH	[NO ₃ ⁻] ₀	Q	R (%)	Référence
CA-H ₃ PO ₄	10	-	2-12	100	3	30-0	Nunell et al, 2012
CA-KOH					6,4	64-0	
CA					5	50-0	
CAP	5	10	3-8	10,1	0,74	37,13	Al-Asheh et al, 2013
Eau souterraine							
CAG	20	15	7,21	58,44	2,02	69	Moşneag et al, 2013
CAG	1	180	4	20,37	4,95	24,30	Youcef et al, 2013
			SA		3,81	18,70	
	1	180	4	18	5,76	32,02	Kheliel et al, 2015
			6		5,64	31,35	
CAG	1	150	4	72,49	15,96	22,01	Kheliel et al, 2017
				179,45	63,62	35,45	
			6	72,49	13,67	18,86	
				179,45	48,02	26,76	

Légende du tableau :

- [Ads] : Dose introduite du charbon actif (g/l), T : Temps d'agitation en minutes, [NO₃⁻]₀ : Concentration initiale en nitrates (mg/l),
- Q : Capacité d'adsorption (mg/g), CPB : Charbon de pailles de blé, CPM : Charbon de pailles de moutarde, SA : Sans ajustement du pH.

2.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini en premier temps le phénomène d'adsorption puis les propriétés des argiles, en précisant la complexité et la très grande diversité des minéraux argileux notamment de la montmorillonite. Nous avons également fait une synthèse bibliographique sur les principales caractéristiques des charbons actifs et leurs utilisations dans le traitement des eaux. Dans un second temps, nous avons passé en revue quelques résultats des travaux effectués sur l'élimination des nitrates par adsorption sur les argiles et sur les charbons actifs. Ceci nous a permis de conclure que l'efficacité d'adsorption d'un polluant de l'eau dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé et des paramètres physico-chimiques du milieu de traitement. Ceci nous a permis de déterminer l'importance de ces résultats obtenus et de prédire les paramètres sur lesquelles il faut se baser pour mener notre étude expérimentale.

Partie II. Etude expérimentale

Chapitre 1. Matériel et Méthodes.

Chapitre 2. Hydrochimie des eaux souterraines de la région de Biskra et risque de la pollution nitrique.

Chapitre 3. Traitement des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur les argiles.

Chapitre 4. Traitement des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur les charbons actifs.

Chapitre 1

Matériel et Méthodes

1.1. Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie mise en œuvre pour la réalisation de la partie expérimentale de la thèse. Il inclut tout d'abord une description des protocoles expérimentaux utilisés, tels que l'échantillonnage des eaux souterraines et la préparation de la solution synthétique des nitrates ainsi que les méthodes de dosage de différents paramètres physico-chimiques déterminant la qualité des eaux souterraines. Nous décrirons également les caractéristiques des matériaux adsorbants utilisés et identifiés par les fournisseurs ainsi que les résultats de caractérisation réalisés à partir de diffraction des rayons X (DRX) et de l'infrarouge (IR) que nous avons effectués. Enfin, on terminera ce chapitre par une description du procédé utilisé pour l'élimination des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra étant l'adsorption sur les argiles de Mostaganem (BM) et commerciale (BC) brutes et activées et aussi sur les charbons actifs : commercial (CAG) et préparé au niveau du laboratoire (CAG-B, CAG-H₂SO₄ et CAG-ZnCl₂).

1.2. Echantillonnage des eaux souterraines de la région de Biskra

Les potentialités hydriques dans la wilaya de Biskra sont estimées à 2113,86 hm³/an dont 2042,43 hm³ (96,62 %) constituent les réserves en eaux souterraines et 71,43 hm³ (3,38 %) représentent les eaux de surface mobilisées par deux barrages, qui sont la fontaine des gazelles et Foug El-Gherza (Sedrati, 2011). Dans le cadre de cette étude, nous avons effectué un échantillonnage des eaux souterraines entre Février 2015 et Juin 2016 dans la région de Biskra avec l'aide des ingénieurs de l'ANRH de Biskra. L'échantillonnage a été réalisé au niveau de 145 forages dispersés dans les trois communes : Biskra, Tolga et El-Ghrous et concernent les nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur (Tableau 10). L'échantillonnage a concerné les points d'eaux destinés à l'alimentation en eau potable (AEP) et les forages utilisés à l'irrigation. Dans cette étude, on a essayé de couvrir toutes les communes choisies de telle manière à avoir une représentativité spatiale des points d'eaux prélevés (Figure 14). Les coordonnées géographiques de ces points de prélèvement ont été mesurées sur terrain avec un GPS. Les échantillons sont prélevés en tête du forage dans des bouteilles en plastique d'eau minérale de 1,5 L, qui sont rincées par l'eau de forage puis remplies jusqu'au bout. Le bouchon est placé de telle façon qu'il n'y ait aucune bulle d'air et qu'il ne soit pas éjecté au cours du transport. Les échantillons sont soigneusement étiquetés.

Tableau 10 : Caractéristiques des points de prélèvements des eaux souterraines de la région de Biskra.

Commune	Nappe étudiée	Profondeur (m)	N	N°	Date de prélèvements
Biskra	Miopliocène	90-250	48	BI01 à BI48	Février 2015
Tolga	Eocène inférieur	90-500	44	TO01 à TO44	Mars 2015
El-Ghrous	Eocène inférieur	90-500	40	GH01 à GH40	Mars 2015 à Juin 2016
	Miopliocène	90-250	13	GH41 à GH53	
Légende du tableau : ■ N _F : Nombre de forages ■ N° : Numérotation des points d'eau.					

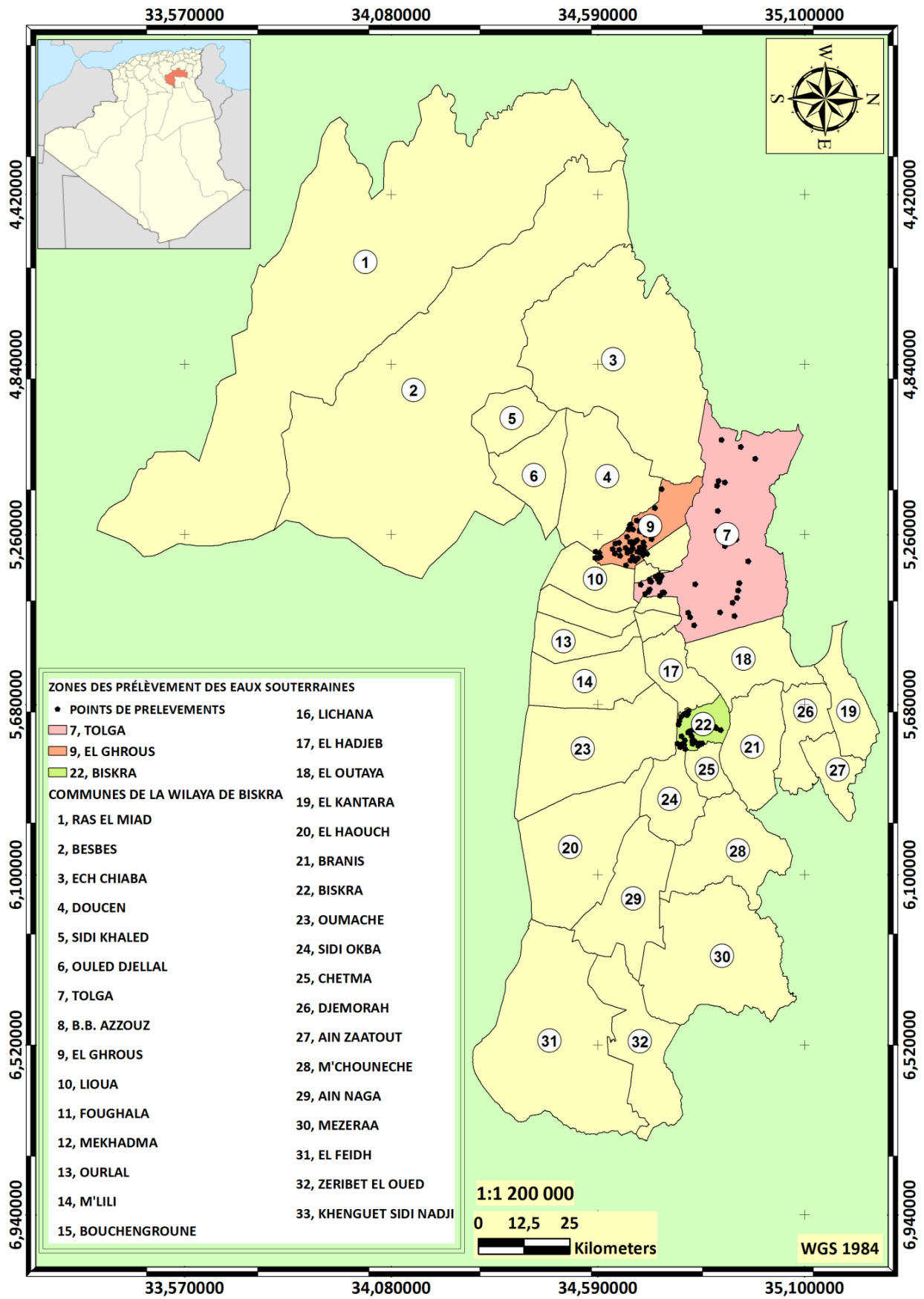


Figure 14 : Localisation des points d'eau échantillonnés dans les trois communes : Biskra, Tolga et El-Ghrous (Février 2015 au Juin 2016).

1.3. Méthodes de dosage

1.3.1. Dosage des nitrates

Nous avons dosé les nitrates dans les échantillons d'eau par spectrophotométrie en UV (Tardat-Henry et Beaudry, 1984 ; Rejsek, 2002) utilisant le spectrophotomètre UV/Visible (JENWAY 6305 UV) (Figure 15).



Figure 15 : Spectrophotomètre UV-visible utilisé pour le dosage des nitrates.

1.3.1.1. Principe de dosage des nitrates par spectrophotométrie en UV

Cette méthode est utilisée uniquement pour des eaux contenant une très faible quantité de matières organiques (Tardat-Henry et Beaudry, 1984 ; Rejsek, 2002). Elle est donc applicable pour des eaux souterraines (eaux de forage ou de puits).

Les nitrates en solution aqueuse présentent un spectre d'absorption en UV avec un maximum entre 200 et 250 nm ; or, de nombreux composés absorbent fortement dans cette fourchette, notamment les acides humiques, mais aussi le fer et le chrome.

Dans le cas de nos essais :

La mesure de l'absorbance en UV à 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions synthétiques d'eau distillée.

En eaux naturelles (eaux souterraines), du fait de l'absorbance des matières organiques dissous à 220 nm et également à 275 nm, une seconde mesure à 275 nm peut être réalisée pour corriger l'absorbance obtenue à 220 nm. L'acidification de l'échantillon avec l'acide chlorhydrique (HCl) à 1 mol/l permet d'éviter les interférences de l'hydroxyde ou du carbonate de calcium à des concentrations supérieures à 1 g de CaCO₃/l.

La droite d'étalonnage respecte la loi de Berr-Lambert pour des concentrations en nitrates inférieures à 11 mg d'azote de nitrates (N-NO₃) par litre équivalent de 48,71 mg de nitrates (NO₃⁻) par litre. Il est possible de transformer la concentration de N-NO₃ en NO₃⁻ par la formule suivante :

$$C_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{N-NO}_3} \times 62/14$$

Où : 62 : Masse molaire de l'ion nitrate en g/mol et 14 : Masse molaire de l'azote en g/mol.

1.3.1.2. Courbe d'étalonnage

Une solution mère de nitrates de 100 mg-NO₃⁻/l a été préparée en faisant dissoudre 0,163 g de nitrate de potassium (KNO₃) dans un litre (1 L) d'eau distillée. Cette solution est stable pendant au moins 6 mois. A partir de la solution mère à 100 mg-NO₃⁻/l, on prépare une série des solutions étalons de 0 à 40 mg-NO₃⁻/l dans l'eau distillée. C'est la gamme de linéarité pour cette méthode de dosage des nitrates. Pour chaque solution étalon on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde (λ) égale à 220 nm, les valeurs d'absorbance ainsi obtenues sont présentées graphiquement afin d'obtenir l'équation de la courbe d'étalonnage suivante :

$$\text{Absorbance } (\lambda = 220 \text{ nm}) = f(\text{Concentration de NO}_3^- \text{ en mg/l})$$

Dans le tableau 11 et sur la figure 16 on présente un exemple de la courbe d'étalonnage utilisée pour la détermination de la teneur en nitrates dans les échantillons d'eau.

Tableau 11 : Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates.

[NO ₃ ⁻] (mg/l)	0	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40
Abs à 220 nm	0	0,137	0,254	0,336	0,454	0,56	0,775	0,972	1,126	1,269	1,468	1,651

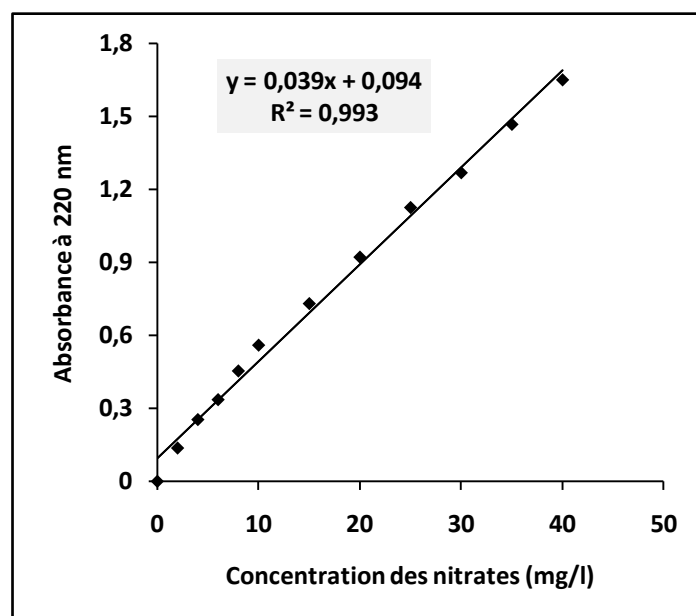


Figure 16 : Courbe d'étalonnage de la mesure des teneurs en nitrates ($\lambda = 220$ nm).

1.3.1.3. Détermination de la teneur en nitrates dans un échantillon d'eau

On lit l'absorbance de l'échantillon sur le spectrophotomètre en UV et on détermine sa teneur en nitrates (mg/l) en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage précédemment tracée :

$$\text{Concentration en NO}_3^- = f^{-1}(\text{Absorbance})$$

1.3.2. Dosage des paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau

Les méthodes de dosage utilisées sont décrites par Tardat-Henry et Beaudry (1984), Rejsek (2002), Rodier et al (2009) ou par les catalogues de l'appareillage utilisé.

1.3.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH) : On a mesuré le pH des échantillons d'eau à l'aide d'un pH mètre WTW INOLAB instruments (pH 7310P). Avant chaque essai, nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons pH 4 et pH 7.

1.3.2.2. Conductivité électrique (CE) : La conductivité électrique est déterminée grâce à un conductimètre électrique «Biobloc Scientific LF 315», qui donne directement la conductivité de l'échantillon à la température adoptée (25°C) en mS/cm ou $\mu\text{S/cm}$. Elle est proportionnelle à la température de l'eau, qui influe sur la charge minérale, cette dernière agit directement sur la conductivité.

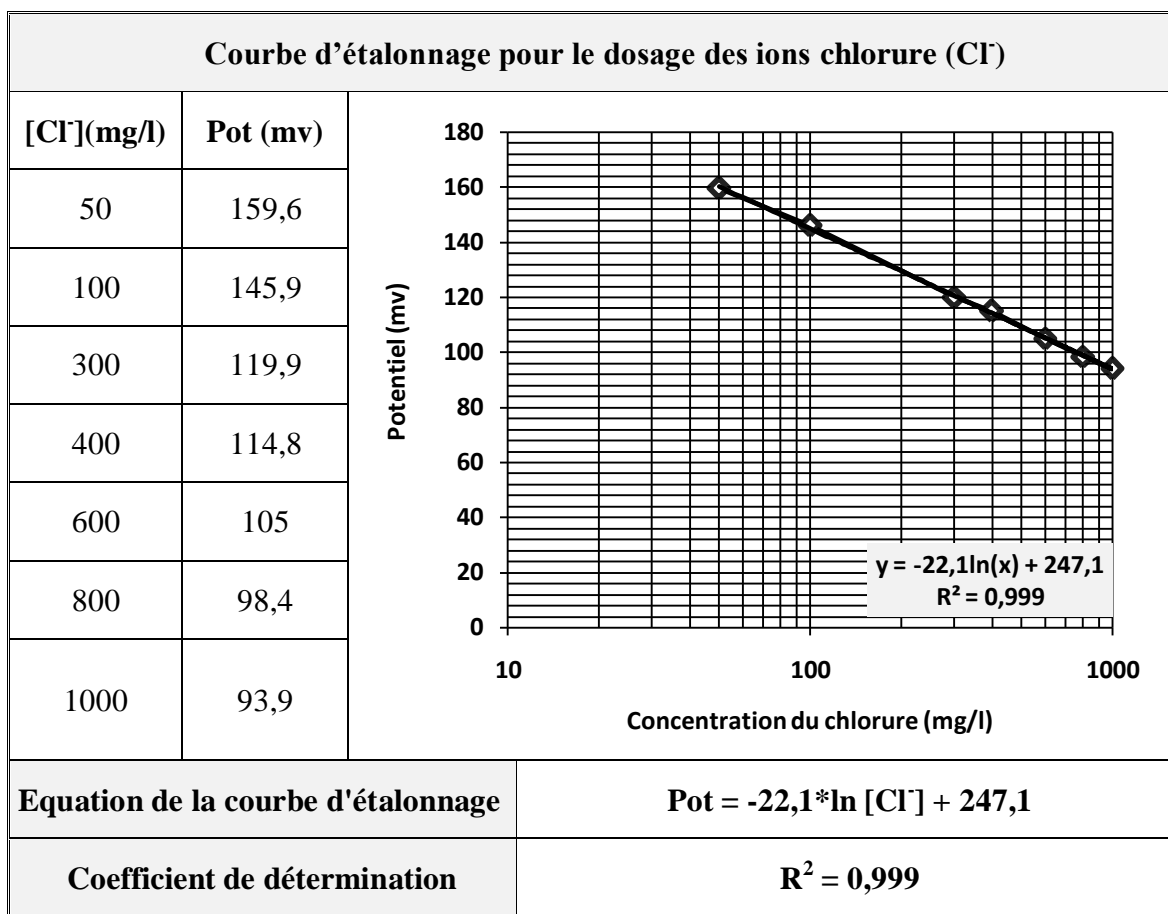
1.3.2.3. Titre alcalimétrique complet (TAC) : L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange puis titré à l'aide de l'acide sulfurique jusqu'au virage du jaune à l'orange. Le TAC est exprimé en milliéquivalents par litre (még/l) ou en degrés français (°F) (Tardat-Herny et Beaudry, 1984).

1.3.2.4. Titre hydrométrique (TH) : La dureté totale ou hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en Ca^{2+} et en Mg^{2+} . Le mode opératoire consiste à prélever 100 ml d'eau à analyser, ajouter 5 ml de solution tampon (pH 10) et une pincée d'indicateur coloré (Noir Eriochrome T), puis on verse la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge vieux au bleu vert, ce volume versé correspond à la dureté totale (en °F) (Rodier et al, 2009).

1.3.2.5. Dosage du calcium [Ca^{2+}] : Les ions Ca^{2+} sont dosés par complexométrie dans un milieu alcalin à pH 12 en présence de la soude (NaOH) avec le Murexide comme indicateur coloré. Dans l'étape suivante nous titrons ce mélange par l'EDTA (N= 0,02 éq/l) jusqu'au virage pourpre, et ce volume versé correspond à la dureté calcique (en °F) (Tardat-Herny et Beaudry, 1984).

1.3.2.6. Détermination de la teneur en magnésium [Mg^{2+}] : La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium) exprimée en degrés français (°F) (Rodier et al, 2009).

1.3.2.7. Dosage du chlorure [Cl^-] : Le dosage a été effectué grâce à une électrode spécifique pour les ions chlorures branchée à un multi-paramètre de type Consort ; Modèle C3030. Pour mesurer la teneur en chlorure, nous devons déterminer le potentiel (Pot) de l'échantillon à analyser, puis en exploitant l'équation de la courbe d'étalonnage on calcule la concentration en chlorure. Le tableau 12 montre une présentation schématique d'une courbe d'étalonnage obtenue.

Tableau 12 : Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions chlorure (Cl^-).

1.3.2.8. Dosage des sulfates [SO_4^{2-}] : Le dosage est effectué grâce à un photomètre multi-paramètre Palintest réglé à une longueur d'onde de 520 nm pour une gamme de mesure entre 0 et 200 mg/l.

1.3.2.9. Dosage des phosphates [PO_4^{3-}] : Le dosage des phosphates a été réalisé sur un spectrophotomètre multi-paramètre de type HI 83200-02 dans une gamme basse de mesure variant entre 0 et 2,5 mg/l à une longueur d'onde de 610 nm réglée automatiquement.

1.3.2.10. Dosage du sodium [Na^+] et du potassium [K^+] : Le sodium et le potassium sont dosés par photométrie à émission de flamme sur un appareil JENWAY PFP7. Le principe consiste à réaliser une courbe d'étalonnage de l'élément à doser en utilisant des solutions étalons avec des concentrations connues de l'élément. Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau ou le solvant s'évapore ; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou de radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme ; leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et dont l'intensité est fonction de sa concentration dans l'échantillon (Rodier et al, 2009). Le tableau 13 regroupe les données des courbes d'étalonnage pour la détermination de la concentration des ions sodium (Na^+) et celle des ions potassium (K^+).

Tableau 13 : Courbes d'étalonnage pour déterminer les concentrations des ions sodium (Na^+) et des ions potassium (K^+).

Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions sodium (Na^+)		
$[\text{Na}^+](\text{mg/l})$	Lecture	
10	10	
50	48	
100	85	
150	120	
200	170	
250	222	
300	250	
Equation de la courbe d'étalonnage		
Coefficient de détermination		$R^2 = 0,998$
Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions potassium (K^+)		
$[\text{K}^+](\text{mg/l})$	Lecture	
1	1	
5	5	
10	10	
20	20	
30	30	
Equation de la courbe d'étalonnage		
Coefficient de détermination		$R^2 = 1$

1.4. Logiciels utilisés

1.4.1. Système d'information géographique SIG 10.1

L'outil cartographique reste un outil très appréciable pour visualiser l'évolution spatiale d'un polluant ou d'un élément chimique quelconque. A cet effet, nous avons choisi le système d'information géographique (SIG 10.1) pour montrer la variabilité des éléments chimiques des eaux souterraines analysées. Le SIG est un système d'information conçu pour recueillir, stocker, traiter, analyser, gérer et présenter tous les types des données spatiales et géographiques. Ce système est constitué de 5 composants majeurs : Matériel (PC) - Logiciels - Données - Utilisateurs - Méthodes. Les applications liées aux SIG sont des outils qui permettent aux utilisateurs de créer des requêtes interactives, d'analyser l'information spatiale, de modifier et d'éditer les données au travers des cartes et d'y répondre cartographiquement (Booth et Mitchell, 2001).

On peut définir cinq fonctionnalités clé pour le SIG nommées "Les cinq A" : Acquisition - Archivage - Analyse - Affichage - Abstraction (Tableau 14).

Tableau 14 : Les fonctionnalités exploitées par le système d'information géographique (SIG 10.1) (Booth et Mitchell, 2001).

Cinq A	Fonction
Acquisition	Intégration et échange de données (import-export),
Archivage	Structuration et stockage de l'information géographique sous forme numérique,
Analyse	Analyse spatiale (calculs liés à la géométrie des objets, croisement de données thématiques...),
Affichage	Représentation et mise en forme notamment sous forme cartographique avec la notion d'ergonomie et de convivialité,
Abstraction	Modélisation du réel selon une certaine vision du monde.

1.4.2. Diagrammes (version 6.0)

Dans le cadre du présent travail, nous avons choisi d'utiliser le logiciel Diagrammes (version 6.0) pour le traitement des analyses physico-chimiques effectuées, car ce logiciel est le plus utilisé pour l'interprétation des analyses chimiques au moyen d'une multitude de diagrammes géochimiques (Simler, 2014). Parmi les diagrammes les plus utilisés dans ce logiciel on citera le diagramme de Piper (1944) et le diagramme de Schöeller-Berkaloff (1932-1952) (Dib, 2010).

1.4.2.1. Diagramme de Piper

Le Diagramme de Piper (Figure 17) est l'une des présentations les plus classiques pour comparer les compositions chimiques des eaux naturelles. Il permet de montrer le faciès chimique d'un ensemble des échantillons d'eau. Ce diagramme correspond à une présentation losangique basée sur les pourcentages des concentrations des ions majeurs exprimées en meq/l. Il est composé de deux triangles déterminant le faciès cationique et le faciès anionique des échantillons testés et d'un losange qui permet de synthétiser le faciès global. La démonstration des analyses chimiques sur ce type de diagramme permet d'avoir une approche globale de la composition chimique des eaux souterraines (Simler, 2014).

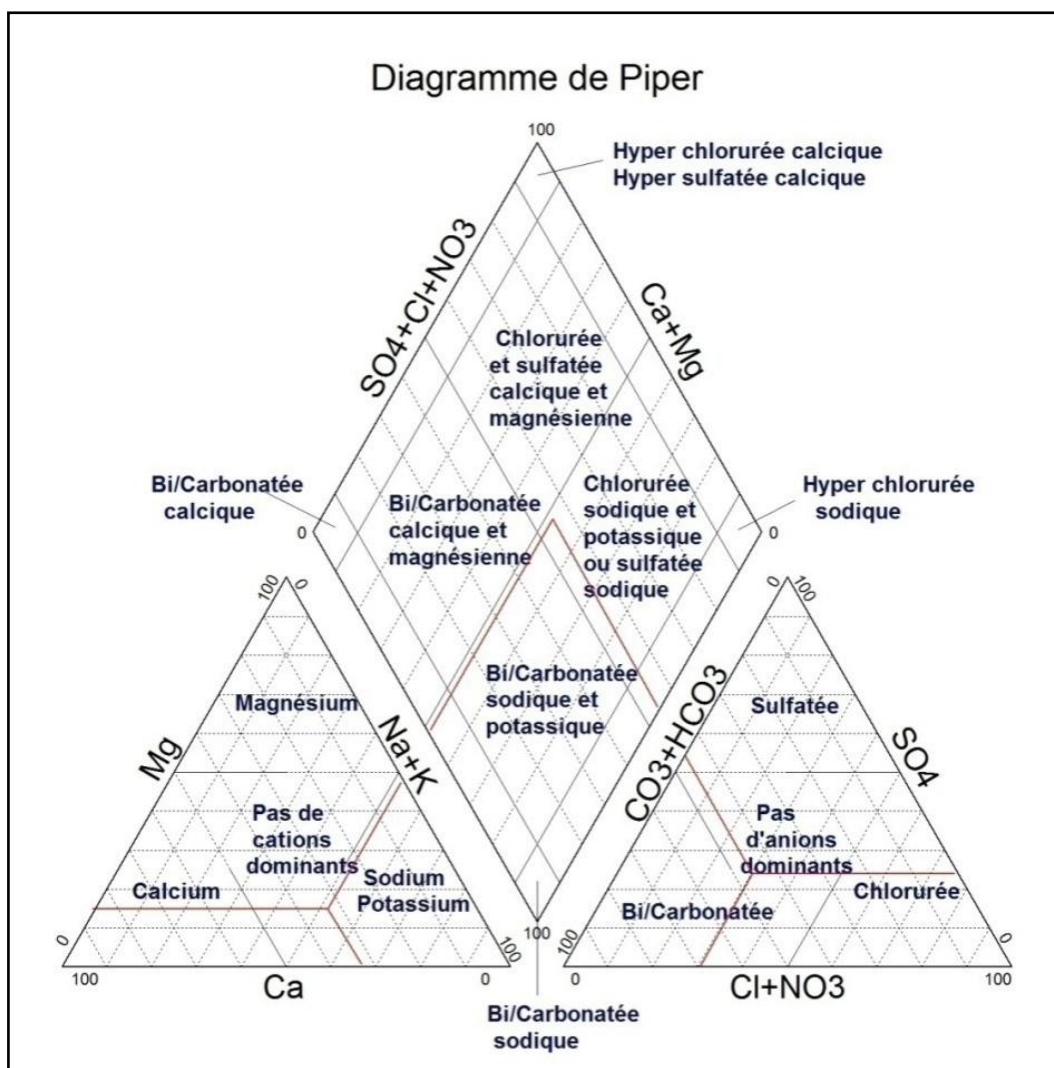


Figure 17 : Diagramme de Piper (Simler, 2014).

1.4.2.2. Diagramme de Schöeller-Berkaloff

Ce diagramme est établi par Schöeller en 1932, et révisé par Berkaloff en 1952, il est composé de sept échelles logarithmiques verticales correspondant aux principaux ions définissant la qualité physico-chimique de l'eau (Dib, 2010) (Figure 18). Une eau de composition chimique donnée sera représentée par une ligne brisée. Ce diagramme donne la minéralisation en se basant sur des axes verticaux gradués selon une échelle logarithmique. Les teneurs exprimées en mg/l sont rapportées sur les axes puis reliées par des droites (Simler, 2014).

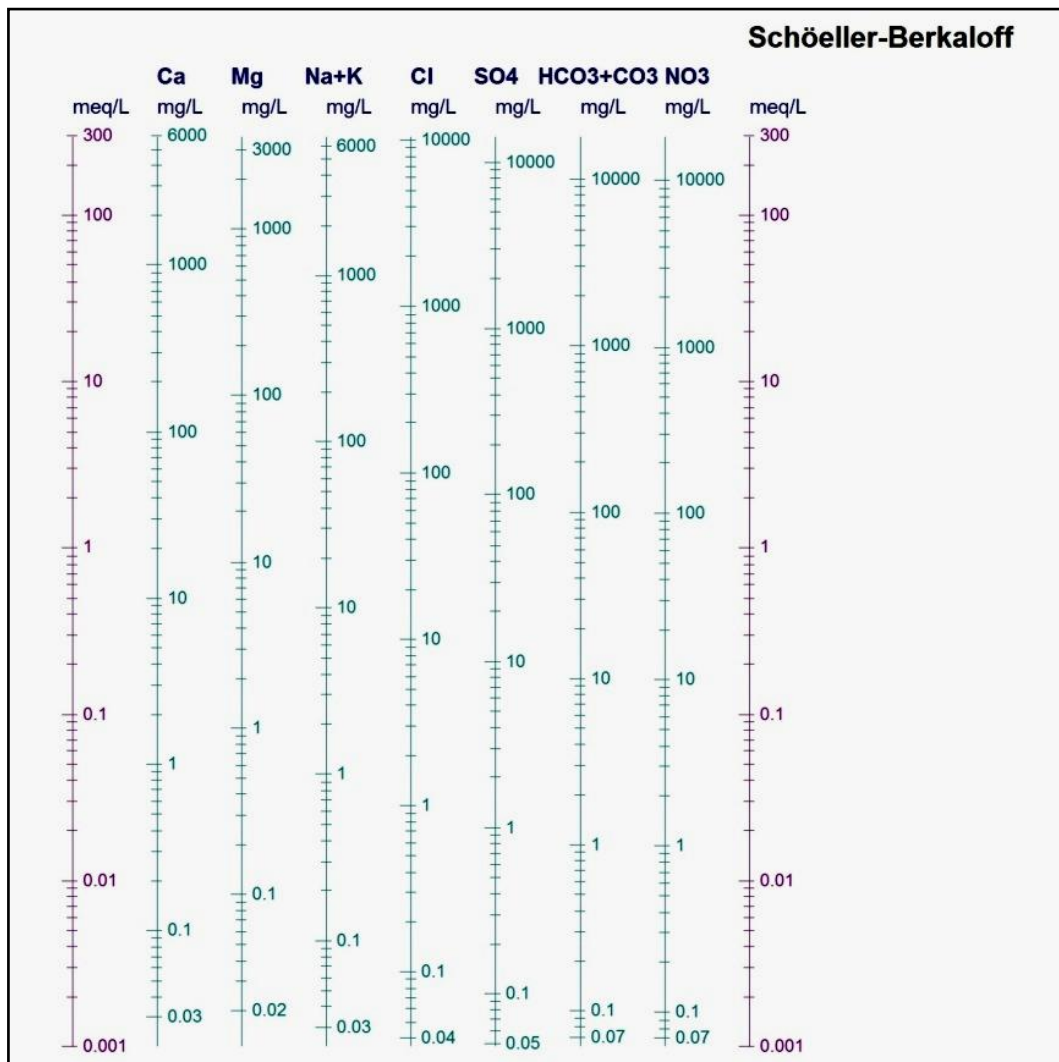


Figure 18 : Diagramme de Schöeller-Berkaloff (Simler, 2014).

1.5. Qualité physico-chimique des eaux à traiter

Les essais d'élimination des ions nitrates sur les argiles et les charbons actifs ont été réalisés sur des eaux de forage captant la nappe du miopliocène de la région d'El-Ghrous, dont les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 15. Ces eaux sont fortement minéralisées et la teneur en nitrates dépasse largement la norme de potabilité définie à 50 mg/l (OMS, 2006 ; JORA, 2011).

Tableau 15 : Caractérisation physico-chimique des eaux souterraines traitées de la région d'El-Ghrous (Nord de Biskra).

N°	Paramètre physique			Paramètre chimique								
	T	pH	CE	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
F1	20	7,25	4,67	460	214	232	8,30	1000	1240	167	125	4
F2	18	7,14	4,90	418	311	606	9,20	1200	1250	172	177	1,50
Unité	°C	-	mS/Cm	mg/l								
Légende du tableau :												
■ N° : Numéro du forage												
■ F1 : Forage désigné par GH43 et F2 : Forage désigné par GH52 (Cf. Figure 52).												

1.6. Adsorbants utilisés

Notre étude a été effectuée en se basant sur deux types d'adsorbant :

- ✓ L'argile, en utilisant deux variétés une bentonite locale (bentonite de Mostaganem) et une autre commerciale.
- ✓ Le charbon actif, en utilisant un charbon actif en grains commercial (CAG) et trois charbons actifs préparés (CAG-B, CAG-ZnCl₂ et CAG-H₂SO₄) à partir des noyaux d'olives au niveau du laboratoire.

1.6.1. Bentonites

1.6.1.1. Bentonite de Mostaganem (BM)

La bentonite locale utilisée provient du gisement de M'Zila de Mostaganem. Cette argile est d'une couleur grise claire, elle a été utilisée sous deux formes, à l'état brut et à l'état activé. Ces caractéristiques à l'état brut sont déterminées par le laboratoire de l'ENOF (2004).

Les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques présentées dans le tableau 16 font apparaître que la montmorillonite est la principale composante de la bentonite (40 à 60 %). Le cation majoritaire dans cette argile est le calcium (Ca²⁺), ceci lui confère un caractère calcique.

Tableau 16 : Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de la bentonite de Mostaganem (BM) (ENOF, 2004).

Caractéristiques physico-chimiques					
Ss (m²/g)	pH	Cations échangeables (meq/100g)			
		Ca²⁺	Mg²⁺	Na⁺	K⁺
65	9,1	46,7	8,1	7,8	6
Composition chimique (en %)					
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	K₂O
64,63	14,35	3,44	4,02	3,35	1,01
Caractéristiques minéralogiques					
Identification des minéraux					
Montmorillonite	Quartz	Feldspaths		Biotites	
40 à 60 %	15 à 20 %	3 à 5 %		8 à 10 %	

1.6.1.2. Bentonite commerciale (BC)

La bentonite commerciale disponible au niveau du laboratoire LARHYSS a été obtenue de la maison Biochem Chemopharma. C'est une argile de couleur marron et d'une densité égale à 2,5 g/cm³. Les caractéristiques physico-chimiques de cette bentonite sont présentées dans le tableau 17 ci-dessous.

Tableau 17 : Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite commerciale (BC)

(Données relevées sur l'étiquette du flacon).

pH (2,0 % suspension dans l'eau)	9-10,5
Force du gel	12 × Vol
Arsenic (As)	Max 0,0008
Perte au séchage à 105 °C %	5 à 10

1.6.1.3. Activation des bentonites utilisées ; Mostaganem et commerciale

L'activation chimique de ces deux bentonites a été réalisée selon le protocole décrit dans les travaux de recherches de Youcef (2006) :

- Dans un réacteur de 500 cm³ muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit la bentonite broyée et séchée puis la solution d'acide sulfurique à 10 %. Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 100 °C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain marie (Figure 19), l'activation chimique est maintenue sous agitation constante. La bentonite activée est par la suite filtrée puis lavée par l'eau distillée, le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus de réaction des sulfates avec le chlorure de baryum (BaCl₂). La bentonite est alors séchée à l'étuve à 105-110 °C, puis broyée et tamisée à un diamètre inférieur à 63 µm.
- Nous avons expérimenté des rapports massiques (Rap) Acide/bentonite (H₂SO₄/bentonite) de 0,2 et de 0,6 pour les trois temps d'activation (Ta) ; 15, 60 et 180 minutes.



Figure 19 : Montage utilisé pour l'activation chimique de la bentonite.

Le tableau 18 présente les abréviations que nous avons utilisées dans le chapitre suivant pour les deux bentonites testées (Mostaganem et commerciale) à l'état brut et activé.

Tableau 18 : Dénomination des bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées.

Conditions d'activation		Bentonites de Mostaganem (BM) et commerciale (BC)					
Rap	T _a	BM	BC	Rap	T _a	BM	BC
--	--	BMB	BCB	--	--	BMB	BCB
0,2	15	BMA1	BCA1	0,6	15	BMA4	BCA4
	60	BMA2	BCA2		60	BMA5	BCA5
	180	BMA3	BCA3		180	BMA6	BCA6
Légende du tableau :							
■ Rap : Rapport d'activation (Acide/bentonite), T_a : Temps d'activation (minutes).							

1.6.2. Charbons actifs

1.6.2.1. Charbon actif en grains commercial (CAG)

Le charbon actif en grains (CAG) est un produit de Sigma-Aldrich caractérisé par un pH acide égal à 6, une densité spécifique comprise entre 250 et 550 Kg/m³ et une épaisseur de couche de 0,11 mm.

1.6.2.2. Charbons actifs des noyaux d'olives

Les noyaux d'olives sont des déchets agroalimentaires, collectés en 2016 dans la région d'El-Oued. Les étapes suivies pour la préparation de notre charbon actif sont décrites dans les protocoles expérimentaux des travaux de recherches de Yavuz et al (2010), Baccar et al (2012) et Trachi et al (2014). Après séparation des noyaux d'olives de la pulpe, ils sont abondamment lavés à l'eau du robinet puis à l'eau distillée jusqu'à obtention d'une eau de lavage claire, ils sont ensuite séchés à l'étuve à 105-110 °C pendant 24 heures. Le solide est broyé et tamisé pour retenir plusieurs particules de tailles variant entre 1 et 2 mm, une partie de la quantité obtenue (noyaux d'olives granulaires (NOG)) a été utilisée à l'état brut et une deuxième partie a été soumise à une activation chimique par utilisation de l'acide sulfurique (H₂SO₄) ou du chlorure du zinc (ZnCl₂) comme suit :

1.6.2.2.1. Préparation du charbon brut en grains (CAG-B)

Pour le charbon brut (CAG-B), une quantité suffisante de noyaux d'olives granulaires (NOG) est carbonisée à une température de 450 °C pendant 2 heures, puis lavée plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les impuretés des noyaux d'olives, et ensuite séchée entre 105-110°C pendant 24 heures dans une étuve. Le solide ainsi obtenu (CAG-B) est broyé puis tamisé jusqu'à un diamètre de grains de 0,3 à 0,5 mm et stocké à l'abri de l'humidité.

1.6.2.2.2. Activation chimique par l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Dans un réacteur de 500 cm^3 muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit les noyaux séchés puis la solution d'acide sulfurique à 10 % pour un rapport massique de 0,6 g d'acide/g de NOG. Pendant 4 heures d'imprégnation et à 100 tr/min d'agitation dans un bain marie, le mélange est chauffé jusqu'à environ $85\text{ }^\circ\text{C}$, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation. Le solide imprégné est par la suite filtré puis lavé à l'eau distillée, le lavage est terminé lorsque le filtrat ne donne plus de réaction entre les sulfates et le chlorure de baryum ($BaCl_2$). Par la suite, ce produit est séché à l'étuve à $105\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à obtention d'un poids constant puis conservé dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais de carbonisation. Dans un four à moufle étanche à paroi céramique (Nabertherm), la carbonisation est faite à une température de $450\text{ }^\circ\text{C}$ pour un temps de calcination de 2 heures, les charbons ainsi obtenus sont refroidis à une température ambiante dans un dessiccateur. Après refroidissement, le charbon actif est par la suite lavé plusieurs fois avec l'eau distillée afin d'éliminer les sulfates résiduels et obtenir un pH constant. Le charbon obtenu ($CAG\text{-}H_2SO_4$) est séché à $105\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures dans une étuve, puis refroidis dans un dessiccateur, broyé et tamisé ; les grains du charbon ont un diamètre varie de 0,3 à 0,5 mm. Ensuite, il est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement jusqu'aux essais expérimentaux (Yavuz et al, 2010) (Figure 20).

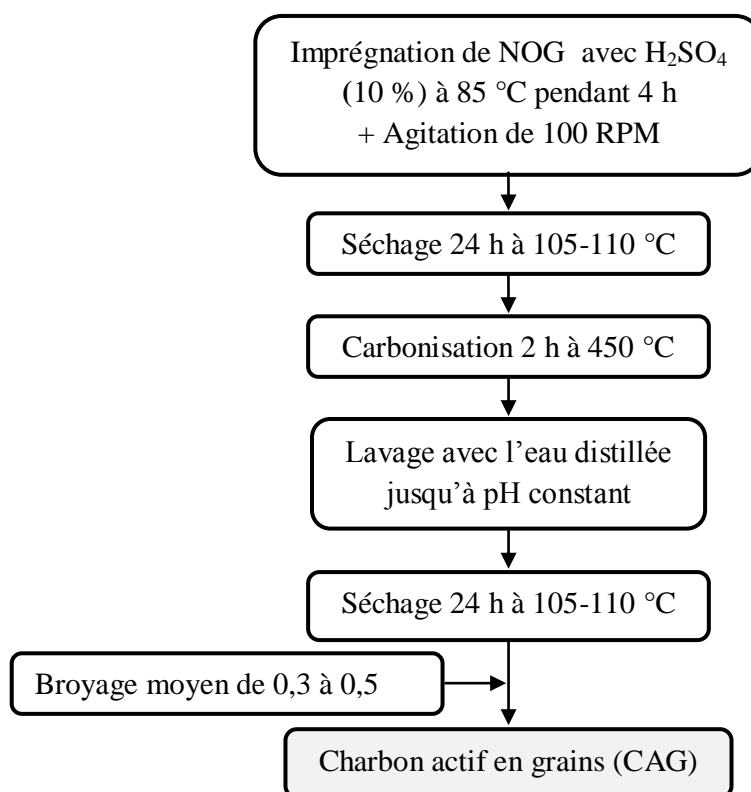


Figure 20 : Protocole de préparation du charbon actif en grains ($CAG\text{-}H_2SO_4$) (Yavuz et al, 2010).

1.6.2.2.3. Activation chimique par le chlorure de zinc (ZnCl_2)

Pour un rapport massique de 0,6 de ZnCl_2/NOG , une quantité connue de noyaux d'olives broyés entre 1 et 2 mm est imprégnée dans une solution aqueuse de chlorure de zinc (ZnCl_2) de 20 % pendant 7 heures à une température constante de 85 °C et à 100 tr/min d'agitation. Le solide est ensuite filtré sous vide et séché à une température de 105-110 °C pendant 24 heures. L'échantillon résultant est carbonisé à une température de 450 °C pendant 2 heures. Afin d'extraire l'excès d'agent activant (ZnCl_2) et les impuretés des noyaux d'olives, le matériau imprégné et carbonisé est traité par une solution diluée d'acide chlorhydrique (0,5 N). L'échantillon traité est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée chaude et froide pour éliminer le zinc résiduel et obtenir un pH acide de 4,5 à 5, il est par la suite séché entre 105-110°C pendant 24 heures dans une étuve. Le charbon ainsi obtenu (CAG- ZnCl_2) est broyé puis tamisé jusqu'à un diamètre de grains de 0,3 à 0,5 mm et stocké à l'abri de l'humidité (Figure 21) (Naib, 2007).

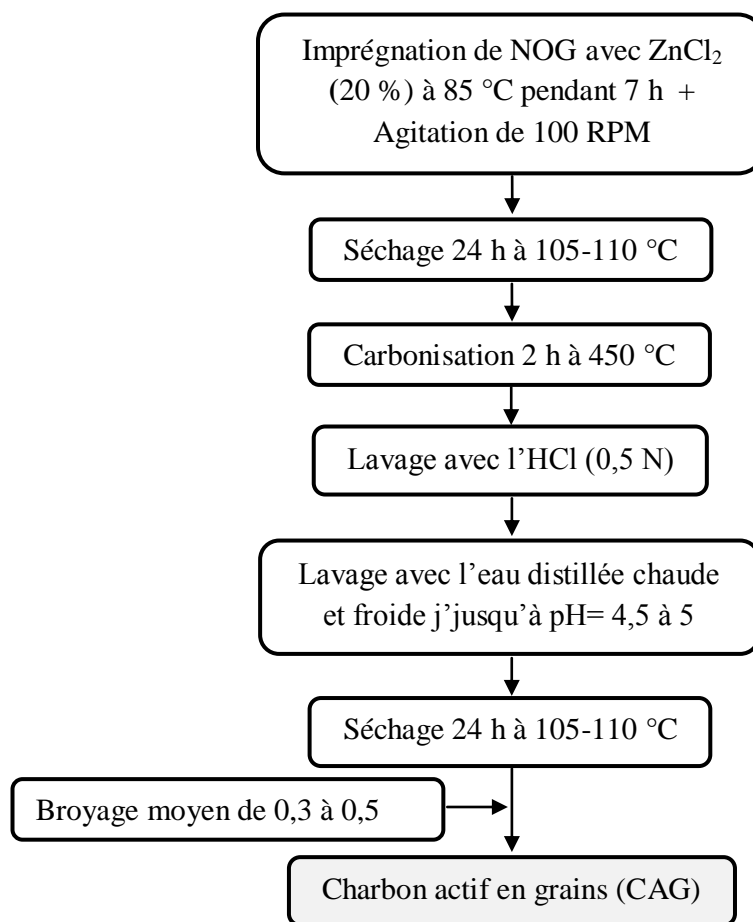


Figure 21 : Protocole de préparation du charbon actif en grains (CAG- ZnCl_2) (Naib, 2007).

1.7. Caractérisation des adsorbants testés

Pour visualiser la morphologie des matériaux adsorbants deux outils sont couramment utilisés ; la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR). Ces deux techniques d'analyse (DRX et l'IR) permettent de mettre en évidence les modifications structurales qui sont la conséquence d'un changement de la composition chimique des argiles et des charbons actifs testés durant le processus d'activation (Nguetnkam et al, 2005). Cinq échantillons ont été sélectionnés pour déterminer les compositions chimiques des matériaux adsorbants. Ces échantillons sont : BMB, BCB, CAG, BMA5 et BCA2.

1.7.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier les différentes phases minéralogiques présentes dans les solides. Le principe de cette méthode est basé sur la diffraction des rayons X par le réseau cristallin selon la loi de Bragg (Hardy et Turcker, 1988) (Figure 22). Cette loi est exprimée par l'équation suivante : $\text{Sin } \theta = n \cdot \lambda / 2d$

Où λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X utilisée dans l'expérience de diffraction ($\lambda = 1,54068$), n : le nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction, d : la distance entre les plans réticulaires et θ : est l'angle de diffraction ou l'angle de Bragg.

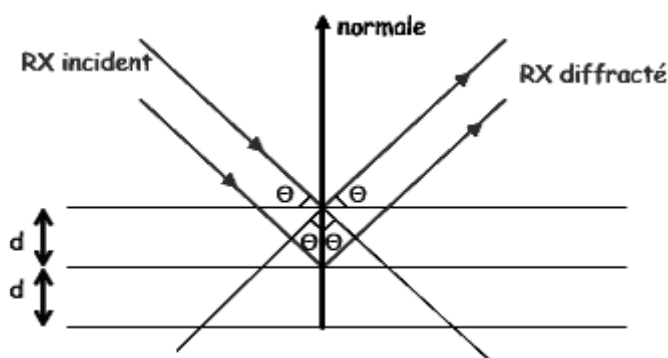


Figure 22 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips X'pert PRO MPD équipé d'un filtre en nickel ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5406$, tension : 40 kV et courant : 40 mA) comme indiqué sur la figure 23. Après diffraction on obtient un diffractogramme du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ sur un intervalle de 3 à 70° ou de la distance réticulaire d (en Å). Le traitement de diffractogramme est effectué par un logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.1b. Ce logiciel permet l'identification des phases minéralogiques présentes dans un de ces échantillons (BMB, BCB, CAG, BMA5 et BCA2) par comparaison de son diffractogramme qui comporte les positions et les intensités de pics observés avec des fichiers de référence PDF-ICDD 2004 (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data, 2004).



Figure 23 : Diffractomètre X'Pert PRO MPD
(Technopole de Borj Cédria (CERTÉ-Tunisie, 2017)).

1.7.1.1. Caractérisation des argiles par diffraction des rayons X (DRX)

D'après les figures 24 et 25, nous avons retrouvé sur le diffractogramme des rayons X de la bentonite de Mostaganem brute (BMB) des pics caractéristiques de minéraux argileux : smectite (S) et illite (I) et on constate aussi la présence des réflexions des minéraux non argileux : quartz (Q), calcite (C) et feldspath (F) ; le diffractogramme obtenu montre que la bentonite brute de Mostaganem (BMB) est constituée de 60 % d'éléments argileux dont 40 % de smectite montmorillonite (S-M) et 20 % d'illite (I), et elle contient également 40 % de minéraux non argileux : 25 % de quartz, 15 % de calcite (C) et de feldspath (F). Le diffractogramme des rayons X de la bentonite commerciale brute (BCB) montre des réflexions très larges attribuées à la présence de smectite (S) et des faibles pics caractéristiques de kaolinite (K) mais on n'observe pas de pics attribués à la présence d'illite (I) ou de calcite (C) dans cette argile ; sur le même diffractogramme les pics attribués aux impuretés quartz (Q) et feldspath (F) sont présents avec faible intensité. Par contre, la composition minéralogique de la bentonite commerciale brute est constituée de 86 % d'éléments argileux dont 80 % de smectite montmorillonite (S-M) et 6 % de kaolinite (K), alors que les impuretés présentent une concentration faible dans cette argile aux alentours de 14 %, avec 10 % de quartz et 4 % de feldspath (F) (Moore et Reynolds, 1997).

Les diffractogrammes des bentonites activées (BMA5 et BCA2) révèlent des modifications structurales très significatives dues à l'activation chimique par l'acide sulfurique et montrent que la composition minéralogique de la bentonite activée (BMA5 ou BCA2) est globalement similaire à celle de la bentonite brute (BMB ou BCB).

Pour les deux bentonites de Mostaganem et commerciale, la bentonite activée (BMA5 ou BCA2) présente quelques caractéristiques minéralogiques qui la différencie de la bentonite brute (BMB ou BCB) qui sont : le déplacement du pic de diffraction vers les petits angles qui est attribué aux smectites montmorillonites (plans 001), la diminution voire la disparition des impuretés ; quartz (Q), calcite (C) et de feldspath (F), pour la bentonite commerciale la diminution de la kaolinite (Bouguerra Neji et al, 2009). La composition chimique des bentonites (BMB, BCB et BMA5, BCA2) et les résultats de leurs analyses par diffraction des rayons X sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau 19 : Composition chimique des bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées (BMB, BCB et BMA5, BCA2).

Echantillons	Minéraux	Minéraux	S	2 θ	d (Å)
BMB	Non argileux	Quartz	Q	20,88-26,67	4,25-3,34
		Feldspath	F	27,68	3,22
		Calcite	C	29,55	3,02
	Argileux	Illite	I	8,83	10
		Smectite	S	7,08-19,89-62,17	12,46-4,46-1,49
BMA5	Non argileux	Quartz	Q	20,88-26,67	4,25-3,34
		Feldspath	F	27,70	3,21
	Argileux	Illite	I	8,83	10
		Smectite	S	5,88-19,80-62,03	15-4,46-1,49
BCB	Non argileux	Quartz	Q	20,87-26,58	3,34-3,35
		Feldspath	F	27,42	3,25
	Argileux	Kaolinite	K	12,36	7,15
		Smectite	S	6,79-18,89-62,62	13-4,46-1,49
BCA2	Non argileux	Quartz	Q	20,87-26,58	3,34-3,35
		Feldspath	F	27,42	3,25
	Argileux	Kaolinite	K	12,36	7,15
		Smectite	S	5,77-19,80-61,80	15,30-4,48-1,50
Légende du tableau : 2 θ : L'angle de diffraction en degré, S : Symbole de l'élément chimique et d : La distance entre deux plans réticulaires en Å.					

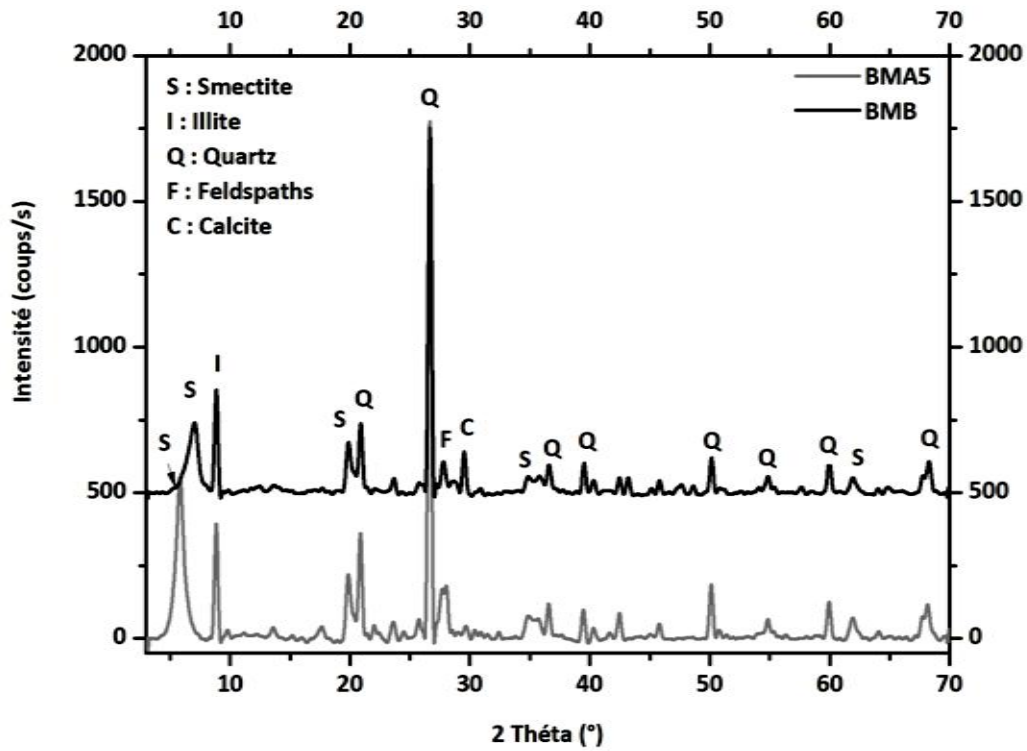


Figure 24 : Diffractogrammes (RX) de la bentonite de Mostaganem brute (BMB) et activée (BMA5).

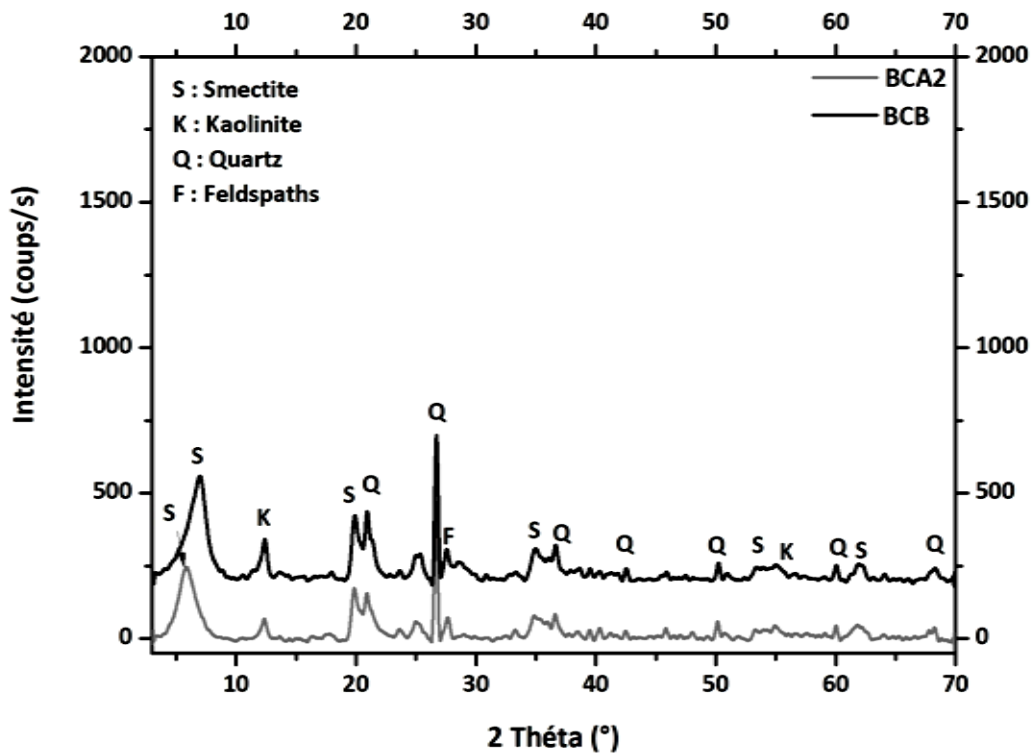


Figure 25 : Diffractogrammes (RX) de la bentonite commerciale brute (BCB) et activée (BCA2).

1.7.1.2. Caractérisation du charbon actif par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse du diffractogramme des rayons X présenté sur la figure 26 montre que la structure du charbon actif en grains commercial (CAG) (produit Sigma-Aldrich) ne présente aucune cristallinité et elle est complètement amorphe, elle est formée principalement de carbone ; cette structure amorphe se traduit par une distribution de pores de différentes tailles à la surface du charbon actif et dont leurs dimensions peuvent atteindre plusieurs ordres de grandeur (micropores, mésopores et macropores). Ainsi, le diffractogramme (DRX) obtenu pour le charbon actif en grains (CAG) est identique à celui retrouvé par Moşneag et al (2013).

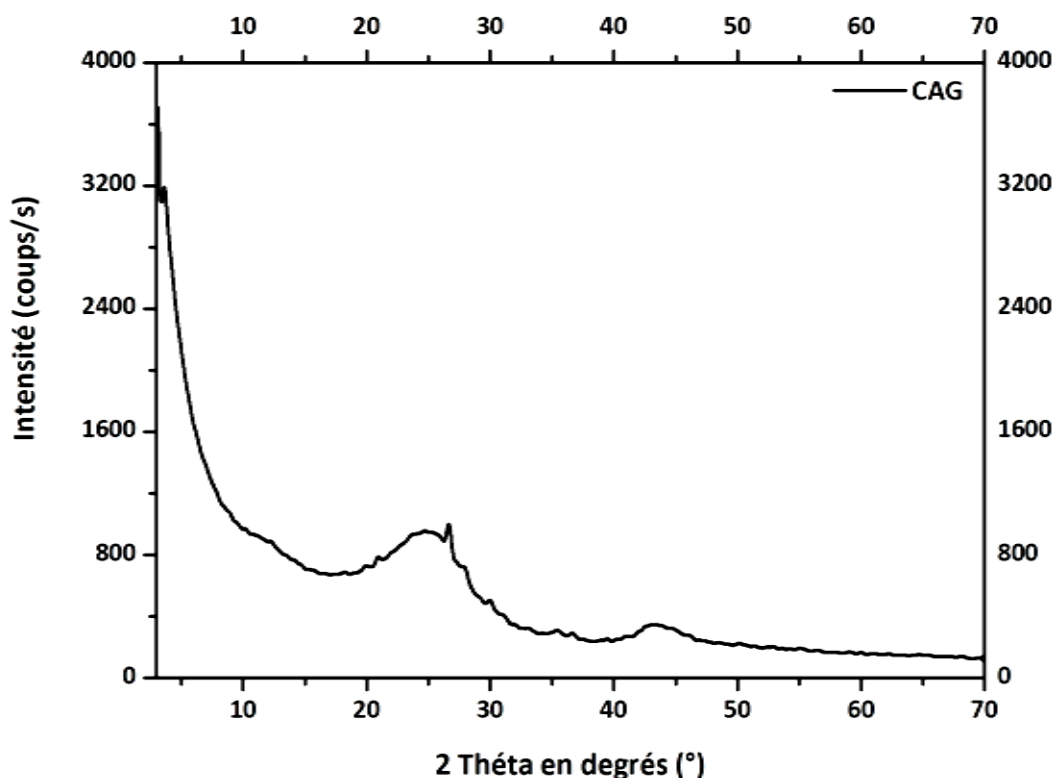


Figure 26 : Diffractogramme (RX) du charbon actif en grains (CAG) (produit Sigma-Aldrich).

1.7.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

La spectroscopie infrarouge est considérée comme une étude complémentaire à la diffraction des rayons x (DRX). Elle est fondée sur la vibration des liaisons interatomiques. L'échantillon est soumis à une radiation infrarouge qui va entraîner des vibrations de ces liaisons. Ces vibrations sont soit d'élongation (un changement de la longueur des liaisons est observé), soit de déformation (avec un changement angulaire de ces liaisons). Ces vibrations sont caractérisées par le nombre d'ondes de la radiation absorbée, conventionnellement exprimé en cm^{-1} . On distingue plusieurs régions dans le spectre infrarouge (Figure 27) : l'infrarouge lointain de 400 à 10 cm^{-1} , l'infrarouge moyen de 4000 à 400 cm^{-1} et le proche infrarouge de 11000 à 4000 cm^{-1} (Andrieux, 2010).

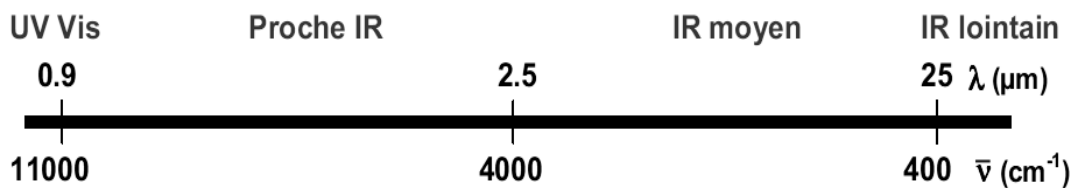


Figure 27 : Différentes régions du spectre infrarouge (cm^{-1}) et les longueurs d'ondes (μm) correspondantes (Andrieux, 2010).

Les spectres infrarouges des adsorbants utilisés ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IR-Spectrum 2 de Perkin Elmer sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} (Figure 28). Les spectres sont alors représentés dans un diagramme absorbance (exprimés en %) en fonction du nombre d'ondes (en cm^{-1}). Les mesures sont effectuées en réflexion totale atténuée (ATR). Les échantillons des adsorbants analysés sont déposés sous forme de poudre à la surface d'un cristal en diamant.

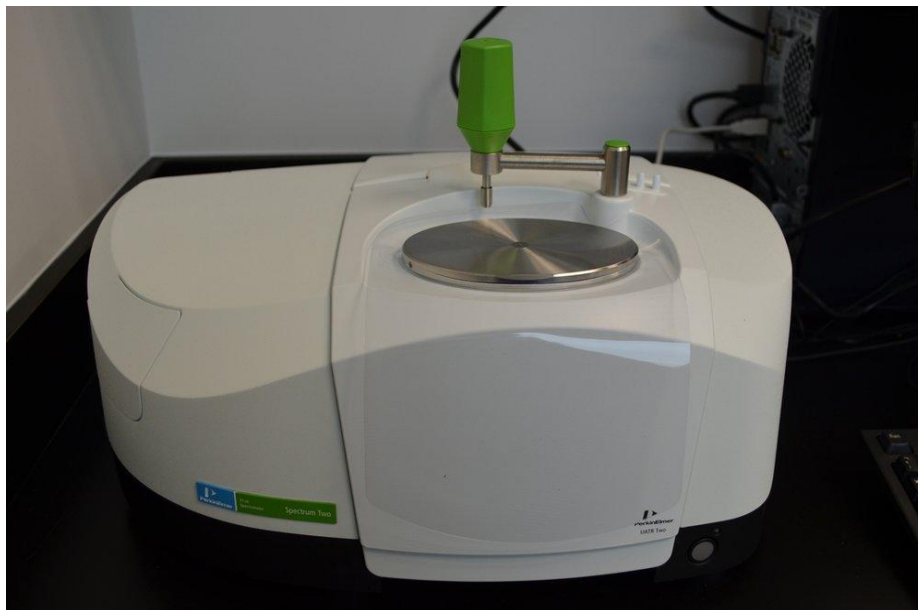


Figure 28 : Spectromètre IR Spectrum 2 de Perkin Elmer (Technopole de Borj Cédria (CERTÉ-Tunisie, 2017)).

1.7.2.1. Caractérisation des argiles par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR pour les bentonites de Mostaganem et commerciale brutes (BMB et BCB) et activées (BMA5 et BCA2) sont présentés sur les figures 29 et 30.

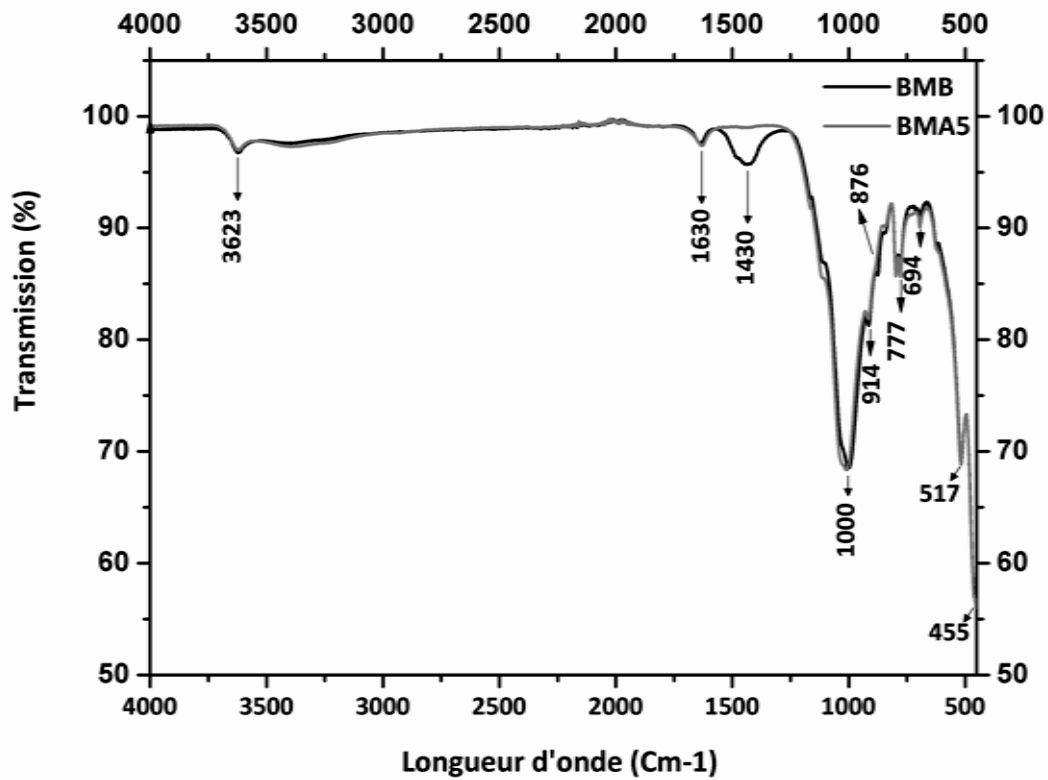


Figure 29 : Spectres (IR) de la bentonite de Mostaganem brute (BMB) et activée (BMA5).

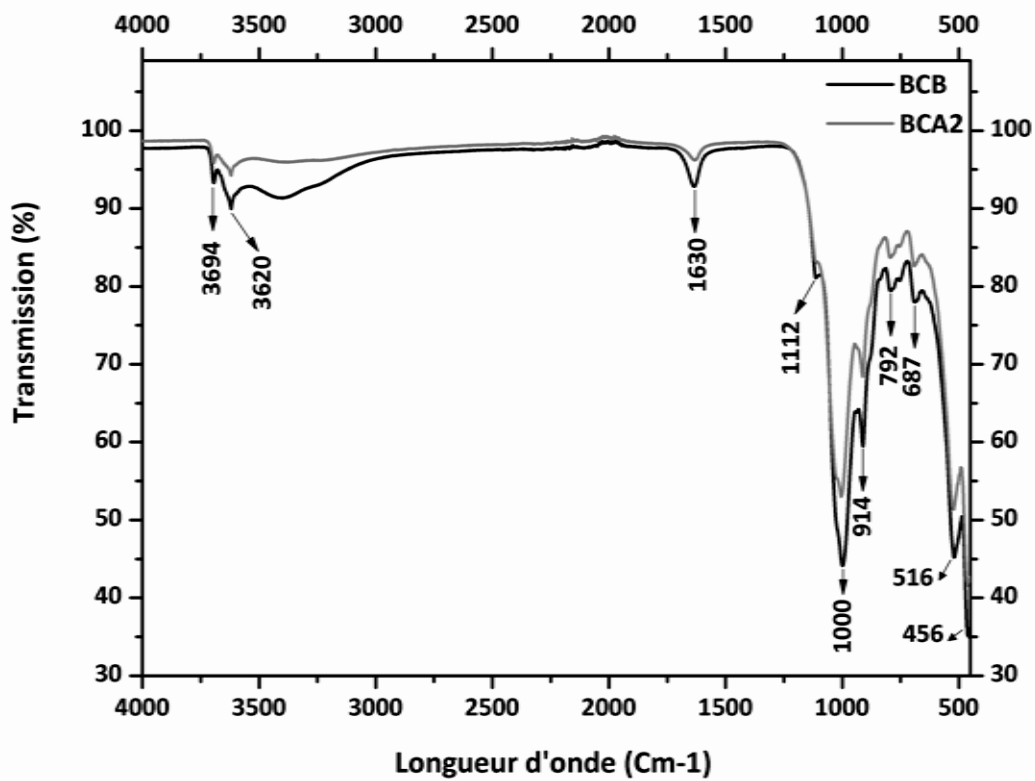


Figure 30 : Spectres (IR) de la bentonite commerciale brute (BCB) et activée (BCA2).

L'absorption d'un rayonnement infrarouge (IR) par les minéraux argileux dépend surtout des masses atomiques, des distances interatomiques et de la force des liaisons dans ces structures (Russell et Fraser, 1994). D'après les figures 29 et 30, on a retrouvé que les spectres obtenus pour les bentonites brutes (BMB et BCB) sont très semblables, ainsi les bandes observées entre 3620 (BCB) et 3623 (BMB) cm^{-1} sont caractéristiques des smectites alumineuses (Petit et al, 2003), tandis qu'une faible bande (moins intense) obtenue à 3694 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison O-H dans l'espace lamellaire de la bentonite commerciale brute (BCB) (Liu et al, 2009). Lorsque la teneur en smectite est majoritaire (> 80 %) dans la bentonite commerciale brute (BCB) on remarque que l'intensité du pic à 3620 cm^{-1} est plus importante que celle du pic à 3694 cm^{-1} .

Bishop et al (2008) et Ritz et al (2010) ont montré qu'une bande au voisinage de 3695 cm^{-1} indique la présence de la kaolinite ; et selon Truche (2010), l'apparition d'un pic à 3696 cm^{-1} et de petits pics entre 600 et 900 cm^{-1} est principalement liée au faible pourcentage de la kaolinite présente dans l'argile analysée.

Pour la bentonite de Mostaganem brute (BMB), la bande observée à 777 cm^{-1} est un signe distinctif de la présence de l'illite. Les deux échantillons BMB et BCB ont une bande à 3620 cm^{-1} de vibration (Al-OH-Al) et une deuxième bande à 915 cm^{-1} de déformation qui indiquent que les smectites brutes de Mostaganem et commerciale (BMB et BCB) sont dioctaédriques (montmorillonites) (Pushpaletha et al, 2005).

Pour ces deux échantillons (BMB et BCB), la bande de déformation à 1630 cm^{-1} est caractéristique de vibration de l'eau d'hydratation de smectite ; les bandes situées entre 1000 et 1100 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence de la liaison Si-O ; les bandes enregistrées à 455, 517 et 694 cm^{-1} pour la bentonite de Mostaganem et à 456, 516 et 684 cm^{-1} pour la bentonite commerciale sont caractéristiques des liaisons Al-OH-AL, Si-O-Al, Al-OH-Mg, Si-O-Mg, Si-O-Fe, Mg-OH ; les bandes détectées à 795, 876 et 1430 cm^{-1} indiquent la présence d'autres éléments que les minéraux argileux comme le quartz, le feldspath et les carbonates dans la bentonite de Mostaganem et le quartz et le feldspath dans la bentonite commerciale (Madejova et al, 1999).

Les spectres (IR) des argiles activées de Mostaganem et commerciale (BMA5 et BCA2) confirment que l'activation des bentonites par l'acide sulfurique attaque la composition chimique des argiles brutes (BMB et BCB). Pour la bentonite de Mostaganem, la disparition de la bande 1430 cm^{-1} de la liaison C=O indique la libération complète des anions carbonates (CO_3^{2-}) pour un rapport massique $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{BMB}$ égal à 0,6 et un temps d'activation de 60 minutes (BMA5) (Bouguerra Neji et al, 2009).

Pour la bentonite commerciale, l'activation chimique avec un rapport massique H_2SO_4/BCB égal à 0,2 et un temps d'activation de 60 minutes (BCA2) conduit à la diminution des intensités des bandes dans la gamme $456-3694\text{ cm}^{-1}$, provoquant ainsi une libération graduelle des minéraux structuraux (Mg^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+}) des couches octaédrique et tétraédrique de la bentonite (Bouguerra Neji et al, 2009).

Pour expliquer les transitions de spectres IR obtenus des bentonites analysées (Tableau 20), nous nous sommes basés sur les travaux de Besson et Drits (1997), Madejova et al (1999), Petit et al (2003), Bishop et al (2008) et Andrieux et petit (2010).

Tableau 20 : Bandes de déformations et d'élongations observées dans les spectres IR des bentonites de Mostaganem et commerciale brutes (BMB et BCB) et activées (BMA5 et BCA2).

Bentonites BM et BC		Spectre infrarouge (IR)	
BMB-BMA5	BCB-BCA2	Liaison	Bande
--	3694	OH, Al-OH-Al	Elongation
3623	3620	OH, Al-OH-Al	Elongation
1630	1630	H-O-H (H_2O)	Déformation
1430	--	C-H, C=O (Calcite)	Déformation
--	1112	Si-O	Elongation
1000	1000	Si-O	Elongation
914	914	Al-OH-Al	Déformation
876	--	Al-OH-Fe	Déformation
777	792	Si-O (Quartz)	Elongation
694	687	Al-OH-Al, Si-O-Al Al-OH-Mg, Si-O-Mg et Mg-OH	Déformation
517	516	Al-O-Si	Déformation
455	456	Si-O-Al, Si-O-Fe Si-O-Mg	Déformation
Légende du tableau :			
■ BM : Bentonite de Mostaganem et BC : Bentonite commerciale.			

1.7.2.2. Caractérisation du charbon actif par spectroscopie infrarouge (IR)

Le spectre obtenu du charbon actif en grains commercial (CAG) est présenté sur la figure 31. La lecture du spectre (IR) indique que l'échantillon du charbon actif (CAG) présente des faibles bandes d'absorption à 1558 et à 1995 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations d'élongations des fonctions oxygénées (C=O ou C-O ; Carboxyle, lactone ou phénol (Figure 32)) et/ou aromatiques (C=C) (Kania, 2010 ; Hashemian et al, 2013 ; Moşneag et al, 2013).

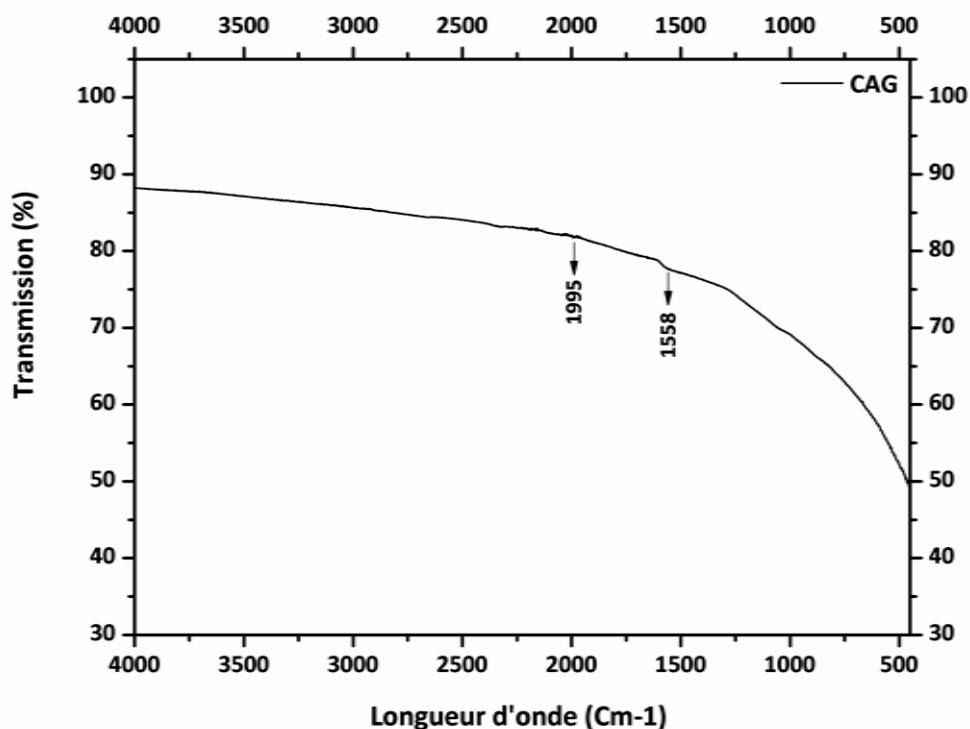


Figure 31 : Spectre IR du charbon actif en grains commercial (CAG).

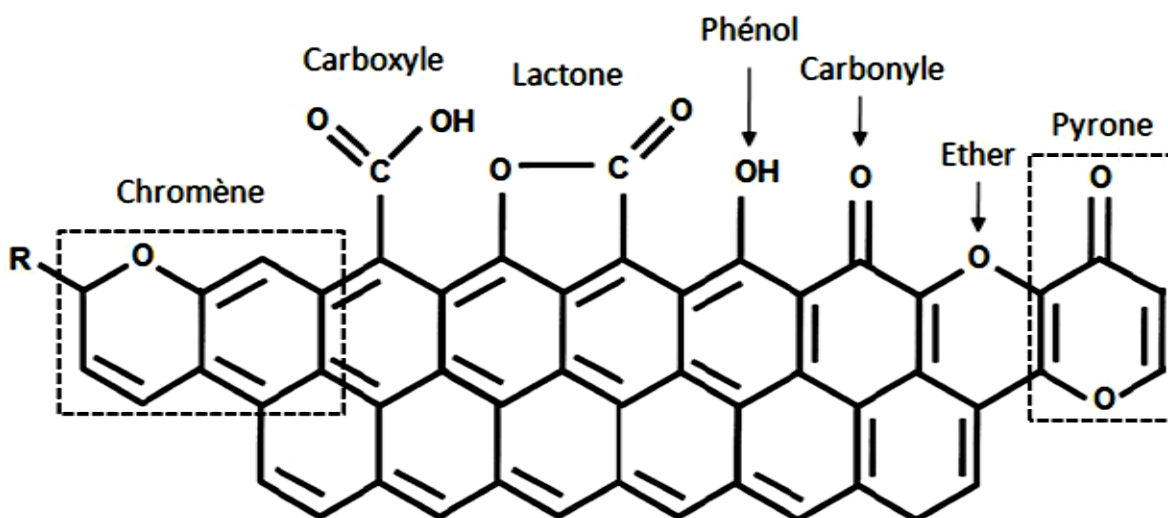


Figure 32 : Exemple de fonctions oxygénées présentées sur la surface d'un charbon actif (Kania, 2010).

1.8. Description des essais d'adsorption

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés sur un réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. Ces essais permettant d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'élimination des nitrates des eaux souterraines sur les adsorbants utilisés (bentonite locale de Mostaganem, bentonite commerciale et les charbons actifs) tels que la cinétique de l'adsorption des nitrates sur l'adsorbant, le pH de traitement et l'effet de la dose de l'adsorbant. Les échantillons prélevés des différents essais sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 µm de porosité (Figure 33).



Figure 33 : Etapes des essais d'adsorption (a : agitation et b : filtration sous vide).

1.8.1. Cinétique d'adsorption des nitrates

Les expériences de la cinétique d'adsorption des nitrates des eaux souterraines sont réalisées dans des béchers en plastique de 1000 ml placés sur des agitateurs magnétiques par mise en contact de 1000 ml de l'échantillon à traiter avec une masse bien déterminée de l'adsorbant testé. Ces expériences sont réalisées pendant une durée de contact solide-liquide allant de 2 à 360 minutes. Au cours de ce laps de temps 14 prélèvements ont été effectués pour suivre la teneur résiduelle en nitrates de différents échantillons, permettant ainsi de déterminer la cinétique de sa rétention sur les bentonites (Mostaganem (BM) et commerciale (BC)) à l'état brut (BMB et BCB) et activé (BMA et BCA 1, 2, 3, 4, 5, 6) et aussi sur les charbons actifs (CAG, CAG-H₂SO₄ et CAG-ZnCl₂). Pour chaque prélèvement filtré on a mesuré le pH final et la teneur résiduelle en nitrates.

Afin d'observer le pouvoir adsorbant de nitrates pour chaque adsorbant dans les différents échantillons, on a calculé le rendement (R%) d'élimination selon la formule suivante :

$$R \% = ((C_0 - C_r) / C_0) \times 100$$

Où : C₀ et C_r représentent respectivement les concentrations initiales et résiduelles en nitrates exprimées en mg/l.

1.8.2. Effet du pH de traitement

L'effet du pH de traitement a été étudié dans des milieux tamponnés à différentes valeurs de pH (4, 6, 7, 9 et 10), qui sont obtenues par utilisation des solutions d'ajustements dont l'HCl (0,1 N) et le NaOH (0,1 N) durant tous les essais d'adsorption.

1.8.3. Effet de la dose de l'adsorbant

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant sur l'élimination des nitrates des eaux souterraines a été réalisée en variant la dose de 0,1 à 4 g/l pour l'argile et de 0,1 à 50 g/l pour le charbon actif.

1.8.4. Effet de la présence des ions minéraux

Dans les eaux naturelles, qu'elles soient leurs origine souterraine ou superficielle, la présence des ions nitrates est toujours accompagnée d'une multitude d'autres ions majeurs comprenant des anions et cations mono et divalents, qui pourraient gêner les interactions adsorbant-adsorbat lors des essais d'adsorption des nitrates. Au cours de ces essais, nous avons évalué la présence des ions suivants : Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} et Mg^{2+} .

1.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la méthodologie suivie au cours de l'échantillonnage des eaux souterraines au niveau de quelques forages dans la région de Biskra, la préparation des solutions nécessaires à nos essais, les principales méthodes analytiques, également on a précisé les principales caractéristiques des adsorbants utilisés, en particulier les résultats des analyses des rayons X (DRX) et de l'infrarouge (IR), et enfin une description des étapes des essais d'adsorption a été établie. Les résultats d'adsorption et leurs interprétations seront présentés dans les chapitres suivants.

Chapitre 2

Hydrochimie des eaux souterraines de la région de Biskra et risque de la pollution nitrique

2.1. Introduction

Les eaux naturelles constituent un milieu complexe, leurs compositions sont en relation directe avec les constituants des sols et des couches géologiques traversées, la qualité des eaux est largement affectée par le couvert végétal, les pratiques agricoles, l'urbanisation et par l'activité économique développée dans les paysages où elles coulent (Rodier et al, 2009). La composition chimique d'une eau joue un rôle important dans la détermination de sa qualité, donc de la possibilité de son utilisation pour l'alimentation en eau potable ou d'autres usages en particulier à l'irrigation. Elle permet également de suivre l'évolution spatiale des paramètres physico-chimiques et de déterminer leurs origines en les corrélant avec la géologie et la piézométrie de la nappe. La chimie des eaux est très importante pour cette région d'étude, eu égard au contexte particulièrement difficile où interfère l'agriculture grosse consommatrice d'eau et un climat aride caractérisé par une faiblesse des précipitations. La cartographie de la vulnérabilité des nappes souterraines permet d'évaluer et de prévenir les risques de contamination. L'utilisation du système d'information géographique (SIG) permet d'augmenter la rapidité et la précision de la cartographie, principalement ce qui concerne l'évolution spatiale d'un polluant ou d'un constituant chimique quelconque. Le présent chapitre a pour objectif de faire une appréciation globale sur la qualité des eaux souterraines des trois communes ; Biskra, Tolga et El-Ghrous et de comparer les valeurs mesurées des paramètres physico-chimiques avec les normes algériennes et internationales (OMS, 2004 et 2006 ; JORA, 2011) en particulier des nitrates (NO_3^-) qui constitue l'objet de notre étude.

2.2. Caractérisation physico-chimique des eaux prélevées

La caractérisation des eaux souterraines concerne essentiellement l'analyse des paramètres physiques (pH, température et conductivité électrique) et des éléments chimiques majeurs. Les résultats obtenus des analyses physico-chimiques des eaux de forages des différentes nappes sélectionnées (miopliocène et éocène inférieur) dans les régions choisies (Biskra, Tolga et El-Ghrous) sont rassemblés dans le tableau 21, à savoir la valeur minimale, la valeur maximale, la moyenne et l'écart type. Pour le calcul de l'écart type et la moyenne des paramètres physico-chimiques nous avons utilisé les deux équations suivantes :

$$\mathbf{ET} = \sqrt{\frac{\sum(\mathbf{Xi}-\mathbf{Moy})^2}{\mathbf{N}}}, \quad \mathbf{Moy} = \frac{\sum\mathbf{Xi}}{\mathbf{N}}$$

Où : **Moy** : Valeur moyenne, **ET** : Ecart type, **N** : Nombre d'échantillons et **Xi** : Paramètre analysé.

En toute rigueur, au dénominateur de la formule de l'écart type (ET), on devrait remplacer N par N-1 mais dès que N est supérieur à 30 ($N > 30$) cette correction est négligeable en pratique (Réménieras, 1999).

Les concentrations mesurées pour chaque point d'eau sont ensuite comparées aux normes de potabilité nationales et internationales (Tableau 22) (OMS, 2004 et 2006 ; JORA, 2011).

2.5. Conclusion

Dans le présent chapitre, nous avons évalué la qualité physico-chimique des eaux souterraines des deux nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra (Biskra, Tolga et El-Ghrous) à partir des analyses physico-chimiques effectuées au sein du laboratoire LARHYSS durant la période du Février 2015 au Juin 2016. D'après ces analyses, les paramètres physico-chimiques sont présentés sous formes de diagrammes géochimiques et sous formes de cartes, et on remarque que :

- Les eaux de la nappe du miopliocène présentent des températures inférieures que celles obtenues pour la nappe de l'éocène inférieur. Cette variation thermique des eaux des nappes peut être en fonction de la profondeur de l'aquifère et globalement la température des eaux prélevées est proche à la température ambiante de 25°C,
- Le pH varie entre 6,40 et 9,50, dans cette fourchette le pH mesuré est conforme aux normes algériennes (JORA, 2011) de potabilité et on remarque aussi que les eaux de la nappe superficielle du miopliocène sont plus alcalines que celles de la nappe profonde de l'éocène inférieur, cette alcalinité peut être expliquée par l'infiltration des eaux usées utilisées pour l'irrigation,
- La conductivité électrique (CE) augmente dans le sens de l'écoulement. Elle varie entre 2 à 7,1 mS/Cm pour la nappe du miopliocène et entre 0,6 à 5,8 mS/Cm pour la nappe de l'éocène inférieur. Les valeurs de la conductivité électrique sont globalement supérieures à 500 mS/Cm et selon le classement de Rodier et al (2009), les eaux prélevées sont moyennement minéralisées à très minéralisées, ces eaux peuvent entraîner des risques de salinisation des sols,
- A partir des valeurs de la conductivité électrique, la qualité globale des eaux a révélé que 52 % des forages de l'éocène inférieur de Tolga et 42,5 % de ceux d'El-Ghrous ont une bonne qualité. Tandis que 74 % des forages du miopliocène de Biskra et 100 % de ceux d'El-Ghrous ont une mauvaise qualité. En effet les eaux de mauvaise qualité du miopliocène et de l'éocène inférieur sont caractérisées par des teneurs élevées en ions minéraux majeurs dépassant largement les normes nationales et internationales (OMS, 2006 ; JORA, 2011),
- La comparaison des valeurs de la dureté totale (TH en °F) aux normes de l'OMS (2006) montre que les eaux prélevées de deux nappes de la région de Biskra sont classées dans la catégorie dure à très dure,
- La répartition spatiale des éléments chimiques indique que la composition chimique des eaux prélevées du miopliocène et de l'éocène inférieur est fortement influencée par la dissolution des formations gypseuses et carbonatées. Elle montre aussi la dominance des ions salifères (Na^+ , Cl^- et SO_4^{2-}) par rapport aux ions carbonatés (Ca^{2+} et HCO_3^-),

- La représentation des analyses chimiques sur les deux diagrammes de Piper et de Schöeller-Berkaloff nous ont permis de classer les eaux des nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra en quatre groupes ; le premier est chloruré sodique, le second est sulfaté sodique, le troisième est chloruré magnésien calcique et le quatrième est sulfaté magnésien calcique. Cette variation des faciès chimiques est due au phénomène de dilution.
- Pour chaque nappe étudiée (miopliocène ou éocène inférieur) dans chaque commune de prélèvement (Biskra, Tolga ou El-Ghrous), les concentrations des ions minéraux sont classées par ordre décroissant comme suit :
 - ✓ Nappe du miopliocène :
 - A Biskra : Cations $\rightarrow \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,
 - A El-Ghrous : Cations $\rightarrow \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,
 - ✓ Nappe de l'éocène inférieur:
 - A Tolga : Cations $\rightarrow \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,
 - A El-Ghrous : Cations $\rightarrow \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,
- Les concentrations des ions minéraux majeurs confirment l'existence d'un phénomène d'échange entre les eaux des nappes (du miopliocène et de l'éocène inférieur) et les formations argileuses. Ceci est prouvé par la variation des teneurs en Na^+ par rapport à celles en Ca^{2+} et en Mg^{2+} ,
- Le niveau actuel de la pollution nitrique des eaux souterraines dans la région de Biskra commence à devenir critique. Les cartes tracées prouvent que les teneurs en nitrates des eaux souterraines sont très variables d'une nappe à l'autre et montrent que la profondeur de la nappe a une influence importante sur le contenu en nitrates des eaux souterraines, de ce fait les eaux superficielles du miopliocène qui sont exposées à la pollution azotée présentent des concentrations élevées en nitrates ($>> 50 \text{ mg/l}$).

Chapitre 3

Traitement des nitrates des eaux
souterraines de la région de Biskra
par adsorption sur les argiles

3.1. Introduction

Ce chapitre résume les résultats d'élimination des ions nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par la technique d'adsorption sur les argiles bentonitiques en utilisant ainsi deux variétés, une bentonite locale de Mostaganem (BM) et une autre commerciale (BC). Nous avons testé l'efficacité d'élimination des nitrates par l'adsorption sur ces bentonites à l'état brut (BMB et BCB) puis activé chimiquement (BMA et BCA). Au début du chapitre, nous présenterons la qualité physico-chimique des eaux à traiter en précisant surtout les concentrations en nitrates trouvées dans ces eaux. Ensuite, une étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant sera réalisée afin de compter le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre. Différents paramètres réactionnels seront ensuite examinés : la dose de l'adsorbant, rapport et temps d'activation des adsorbants, pH du traitement et la qualité physico-chimique de l'eau traitée. Enfin, nous allons étudier l'effet de la présence des éléments minéraux sur le pouvoir adsorbant du matériau adsorbant (la bentonite de Mostaganem et la bentonite commerciale) vis-à-vis l'élimination des nitrates.

3.2. Qualité physico-chimique des eaux traitées

Les essais de traitement des ions nitrates par les bentonites de Mostaganem et commerciale ont été réalisés sur des eaux de forage captant la nappe du miopliocène de la zone d'El-Ghrous. Deux eaux ont été choisies étant :

- Les eaux du forage F1 : Forage désigné par GH43, $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ (Cf. Figure 52),
- Les eaux du forage F2 : Forage désigné par GH52, $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$ (Cf. Figure 52).

Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont présentées dans le tableau 15 (Apparu dans la partie II chapitre 1). Ces eaux sont fortement minéralisées et leur teneur en nitrates dépasse largement la norme de potabilité (50 mg/l).

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Cinétique d'adsorption des nitrates

L'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat a été déterminé pour une durée maximale d'agitation de 360 minutes. Ce choix est compatible avec plusieurs travaux antérieurs portant sur l'étude de la cinétique d'adsorption des nitrates sur certains matériaux argileux durant un temps d'essai compris entre 180 et 1500 minutes (Özcan et al, 2005 ; Cengeloglu et al, 2006 ; Boualla et Benziane, 2011 ; Bagherifam et al, 2014). Ce paramètre est très important pour déterminer le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre, qui sera ensuite appliqué pour l'élaboration des isothermes d'adsorption. Dans un milieu non tamponné, nous avons suivi les cinétiques d'élimination des nitrates en fonction du temps de contact qui varie de 2 à 360 minutes pour chaque échantillon. Les essais d'adsorption sont réalisés dans des béciers de 1000 ml. La dose de la bentonite mise en contact avec chaque échantillon est de 1g/l.

3.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, l'étude de l'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra sur les bentonites locale de Mostaganem et commerciale a été menée en fonction de plusieurs paramètres opératoires afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption des nitrates sur chaque adsorbant et de sélectionner le meilleur adsorbant.

Les résultats obtenus montrent que les cinétiques de fixation des nitrates sur les deux bentonites sont lentes. Pour chaque type de bentonite ; de Mostaganem ou commerciale, l'équilibre d'adsorption des nitrates est atteint après 120 minutes de contact pour la bentonite brute et après 90 minutes pour la même bentonite à l'état activé. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle de pseudo second ordre. Les paramètres opératoires ; le pH du milieu, la dose de l'adsorbant, les concentrations initiales en nitrates, et la présence des éléments minéraux dans l'eau testée influent de manière plus au moins importante sur le pouvoir adsorbant des nitrates sur les deux bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées. En effet, une diminution du pH favorise l'adsorption des nitrates. Ceci est due à la diminution de la charge négative superficielle de l'argile ce qui favorise l'adsorption des anions NO_3^- par une attraction électrostatique. La capacité d'adsorption exprimée en mg/g augmente avec l'augmentation de la dose de l'argile (brute ou activée) de 0,1 à 1 g/l pour la bentonite de Mostaganem et de 0,1 à 4 g/l pour la bentonite commerciale. Les isothermes d'adsorption sont généralement décrites par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Les résultats obtenus ont confirmé également que la bentonite commerciale présente les meilleurs rendements de rétention des nitrates que la bentonite de Mostaganem et l'activation chimique a amélioré la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis l'ion nitrate. Les meilleurs rendements sont obtenus pour la bentonite commerciale pour un rapport massique (acide/bentonite) égal à 0,2 pendant un temps d'activation de 60 minutes et pour un rapport massique de 0,6 pendant un temps d'activation de 60 minutes pour la bentonite locale de Mostaganem. Dans un milieu non tamponné, la présence des anions SO_4^{2-} et Cl^- gêne significativement l'adsorption des ions NO_3^- sur la surface de la bentonite, alors que la dureté hydrométrique (Ca^{2+} et Mg^{2+}) perturbe moins l'adsorption des ions NO_3^- . Le mécanisme d'adsorption des nitrates sur les argiles est principalement lié à la nature de l'argile et leurs caractéristiques physico-chimique ; la surface spécifique, la capacité d'échange ionique, la granulométrie et à la qualité physico-chimique de l'eau à traiter.

Chapitre 4

Traitement des nitrates des eaux
souterraines de la région de Biskra
par adsorption sur les charbons actifs

4.1. Introduction

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment utilisé dans le traitement des nitrates des eaux souterraines en raison de sa capacité d'adsorption, sa surface spécifique, sa structure microporeuse et son affinité pour les ions minéraux (Moşneag et al, 2013 ; Kheliel et al, 2015 ; Kheliel et al 2017).

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer le pouvoir adsorbant des charbons actifs ; préparé (CAG-B, CAG-H₂SO₄ et CAG-ZnCl₂) et commercial (CAG) pour la dénitrification des eaux souterraines contaminées par les nitrates de la région de Biskra. Plusieurs paramètres réactionnels ont été étudiés tels que la cinétique de la rétention des nitrates sur le charbon actif, la dose de charbon actif, le pH de traitement, la teneur initiale en nitrates et la présence des éléments minéraux dans les eaux à traiter.

Les eaux souterraines choisies pour étudier l'élimination des nitrates par adsorption sur les charbons actifs sont les deux eaux de forage qui ont été testées avec les argiles ; F1 ([NO₃⁻]₀ = 125 mg/l) et F2 ([NO₃⁻]₀ = 177 mg/l) (Cf. Chapitre 3).

En fin de ce chapitre, une comparaison des rendements obtenus d'adsorption des nitrates sur les adsorbants utilisés ; les charbons actifs et les argiles, afin de déterminer le meilleur adsorbant vis-à-vis de l'adsorption des nitrates.

4.2. Résultats et discussion

4.2.1. Elimination des nitrates par adsorption sur les charbons actifs en grains des noyaux d'olives

Nous avons testés trois charbons actifs en grains préparés au niveau du laboratoire LARHYSS à partir des noyaux d'olives (CF. Partie II Chapitre 1) :

- ⇒ CAG-B : Charbon actif brut en grains obtenu par carbonisation des noyaux d'olives granulaires (NOG) à une température de 450 °C pendant 2 heures,
- ⇒ CAG-H₂SO₄ : Charbon actif préparé par utilisation d'une solution d'acide sulfurique à 10 % pour un rapport massique de 0,6 g de H₂SO₄/g de NOG.
- ⇒ CAG-ZnCl₂ : Charbon actif préparé par utilisation d'une solution aqueuse de chlorure de zinc à 20 % pour un rapport massique de 0,6 g de ZnCl₂/g de NOG.

4.2.1.1. Cinétique d'adsorption des nitrates

Les résultats présentés sur la figure ci-dessous (Figure 84) montrent que l'adsorption des nitrates des eaux F1 ([NO₃⁻]₀ = 125 mg/l) et F2 ([NO₃⁻]₀ = 177 mg/l) se produit en deux phases distinctes en fonction du temps d'agitation, sachant que la première phase est avant l'équilibre tandis que la deuxième phase se déroule après ; il s'agit d'une phase d'adsorption suivie d'une phase de désorption qui se prolonge jusqu'à la fin d'agitation.

L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes pour le charbon en grains brut (CAG-B) et à 90 minutes pour les charbons activés (CAG-ZnCl₂ et CAG-H₂SO₄). Nous avons constaté aussi que l'élimination des nitrates des F1 et F2 est faible et ne dépassant pas le 7 % pour les trois adsorbants testés.

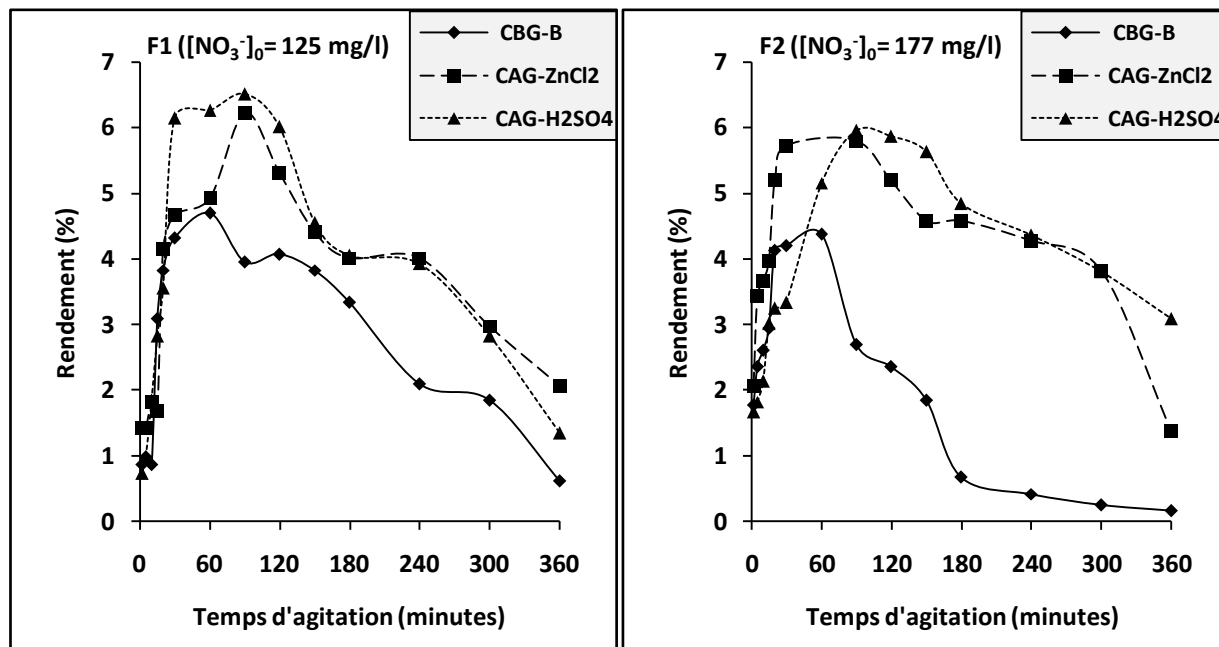


Figure 84 : Cinétiques d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur les charbons actifs préparés à partir des noyaux d'olives ([CAG] = 1g/l).

4.2.1.2. Effet de la dose de charbon actif préparé

Nous avons introduit des doses croissantes de chaque adsorbant, allant de 0,1 à 4 g/l de l'échantillon testé (F1 ; [NO₃⁻]₀ = 125 mg/l ou F2 ; [NO₃⁻]₀ = 177 mg/l). Le mélange charbon actif et eau testée (F1 ou F2) ainsi obtenu a été ensuite agité dans un milieu non tamponné à une température ambiante de 25±2°C jusqu'au temps d'équilibre.

Selon les résultats présentés sur la figure 85, il semble que pour les deux eaux testées, l'efficacité du CAG-H₂SO₄ est un peu plus élevée que celle du CAG-ZnCl₂ et celle du CAG-B respectivement.

Pour chaque charbon préparé (CAG-B, CAG-H₂SO₄ et CAG-ZnCl₂), le rendement de traitement s'améliore avec l'augmentation de la dose de charbon actif. Néanmoins, les rendements obtenus sont assez faibles et ne dépassent pas 9 % dans le cas de CAG-B et CAG-ZnCl₂ et 12 % dans le cas de CAG-H₂SO₄.

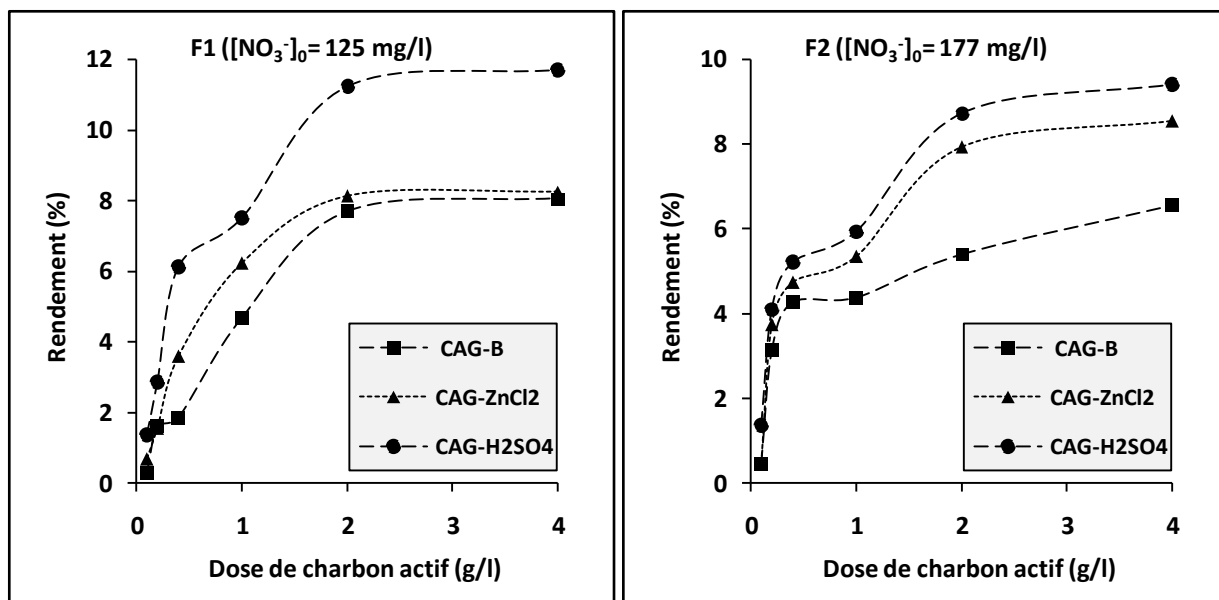


Figure 85 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) en fonction de la dose de charbon actif préparé à partir des noyaux d'olives ($[CAG] = 0,1 \text{ à } 4 \text{ g/l}$).

A titre démonstratif, nous avons essayé d'élargir la gamme de la dose de CAG-ZnCl₂ testé de 0,1 à 4 g/l jusqu'à 50 g/l pour le traitement de l'eau de forage F2. Comme le montrent les résultats présentés sur la figure 86, nous pouvons constater que malgré l'introduction de fortes doses de charbon actif, le rendement d'élimination des nitrates reste assez faible et n'atteint que 11,67 % pour une dose de 50 mg/l de CAG-ZnCl₂.

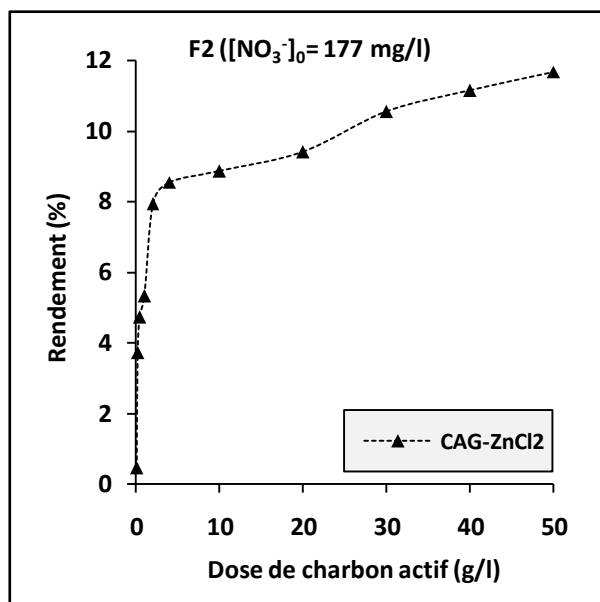


Figure 86 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F2) en fonction de la dose de charbon actif des noyaux d'olives traité par ZnCl₂ ($[CAG-ZnCl_2] = 0,1 \text{ à } 50 \text{ g/l}$).

Ces résultats mènent à conclure que les charbons actifs préparés à partir des noyaux d'olives ne sont pas efficaces. Ce qui conduit à proposer d'autres procédés d'activation et de tester une autre variété de noyaux d'olives.

4.2.2. Elimination des nitrates par adsorption sur le charbon actif commercial (CAG)

4.2.2.1. Cinétique d'adsorption des nitrates

Dans un milieu non tamponné, nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination des nitrates des eaux de forage F1 et F2 en fonction du temps de contact qui varie de 2 minutes à 360 minutes. Les essais d'adsorption sont réalisés dans des béciers d'un litre. La dose de charbon actif en grains (CAG) mise en contact avec un litre de chaque eau est de 1g/l.

D'après les courbes présentées sur la figure 87, nous pouvons constater que pour les deux eaux testées F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) et F2 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$) les rendements d'élimination des nitrates sur le charbon actif en grains (CAG) augmentent progressivement jusqu'au temps d'équilibre. Ce temps d'équilibre correspond au rendement optimal d'élimination des nitrates et peut être estimé à 150 minutes. Les rendements optima sont assez faibles (11,22 % pour F1 et 9,77 % pour F2). Néanmoins, au-delà du temps d'équilibre jusqu'à la fin d'agitation (360 minutes) nous avons observé une remontée des teneurs résiduelles en nitrates dans les eaux traitées (F1 et F2).

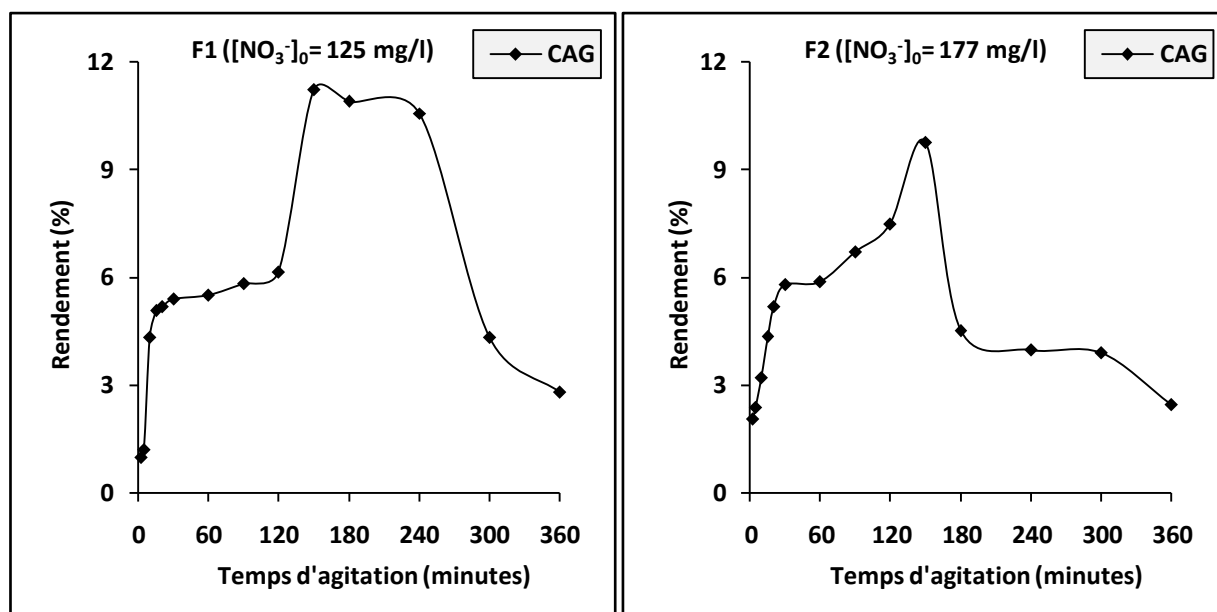


Figure 87 : Cinétiques d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur le charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$).

Le tableau 33 présente les valeurs du temps d'équilibre et du rendement optimal de la cinétique d'adsorption des nitrates des eaux de forage testées (F1 et F2) sur le charbon actif en grains commercial (CAG).

Tableau 33 : Récapitulatif des rendements optima obtenus à l'équilibre des cinétiques d'adsorption des nitrates (NO_3^-) des eaux souterraine de la région d'El-Ghrous (Biskra) sur le charbon actif commercial (CAG).

Eau de forage	$[\text{NO}_3^-]_0$	pH _i	pH _f	CAG	
				T _{Eq}	R (%)
F1	125	7,13	8,02	150	11,22
F2	177	7,46	7,87	150	9,77

Légende du tableau :

- $[\text{NO}_3^-]_0$: Concentration initiale en nitrates en mg/l,
- pH_i : pH initial, pH_f : pH final et T_{Eq} : Temps d'équilibre en minutes,
- R (%) : Rendement d'adsorption des nitrates (%).

En comparant nos résultats avec ceux de la bibliographie (Khan et al, 2011 ; Youcef et al, 2013 ; Moşneag et al, 2013 ; Kheliel et al, 2015 ; Asl et al, 2016 ; Liu et al, 2018), nous pouvons conclure que les résultats obtenus à l'équilibre (temps d'équilibre et rendement d'élimination des nitrates) diffèrent en fonction de la nature et le type du charbon actif utilisé et de la qualité des eaux à traiter :

Selon Khan et al (2011), en utilisant 2 g/l de charbon actif en grains (CAG) traité par ZnCl_2 pour adsorber les nitrates dans des solutions synthétiques d'eau distillée à pH non ajusté en fonction du temps d'agitation (0 à 120 minutes), ils ont remarqué que le temps d'équilibre augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en nitrates. Ils ont estimé ce temps d'équilibre à 30 minutes dans le cas de 25 et 50 mg- NO_3^- /l et à 90 minutes pour 115 mg- NO_3^- /l, après l'équilibre les teneurs résiduelles en nitrates en solution se stabilisent.

Youcef et al (2013) ont observé que l'équilibre de la dénitrification d'une eau de forage de la région Lioua (Biskra) contenant 20,37 mg/l des nitrates est de 180 minutes, en utilisant le charbon actif en grains (CAG) comme un adsorbant. Alors qu'il est de 120 minutes pour l'élimination des nitrates en eau distillée contenant 40 mg/l. Au-delà de temps d'équilibre, la teneur en nitrates augmente dans le milieu, ce qui caractérise le phénomène de désorption.

Moşneag et al (2013) ont montré que l'équilibre de la dénitrification d'eau souterraine de la région de Cluj (Nord-Ouest de la Roumanie) contenant 58,44 mg/l sur 20 g/l de charbon actif en grains (CAG) à une température ambiante de 20 °C est obtenu à 120 minutes avec un rendement élevé de l'ordre de 86,2 %.

Pour les mêmes conditions opératoires de nos essais (1 g/l de l'adsorbant, milieu non tamponné et tamponné à pH 4 et à pH 6, durée d'agitation 360 minutes), Kheliel et al (2017) ont montré que l'équilibre de la dénitrification de trois eaux souterraines (F1, F2 et F3) de la région de Biskra contenant respectivement 18, 72,49 et 179,45 mg/l des nitrates sur le charbon actif en grains (CAG) est estimé à 180 minutes pour F1 (18 mg/l), et de 150 minutes pour F2 (72,49 mg/l) et F3 (179,45 mg/l).

Kheliel et al (2015) ont retrouvé que l'équilibre d'adsorption des nitrates d'eau souterraine de la région de Biskra (F1) contenant 18 mg/l sur le charbon actif en poudre (CAP) est de 150 minutes.

Asl et al (2016) ont étudié l'adsorption des nitrates (100 mg/l) sur une dose de 66,67 g/l de charbon actif en grains (CAG, maison Sigma-Aldrich) en eau distillée à pH égal 5,5. Ils ont montré qu'un temps de contact de 60 minutes était nécessaire pour atteindre un rendement optimal de 57,77 % et la prolongation d'agitation jusqu'à 120 minutes n'a pas d'influence sur le rendement d'élimination des nitrates.

Liu et al (2018) ont montré qu'un temps de contact de 20 minutes est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des nitrates à des concentrations variables (10, 20, 50 et 100 mg/l) dans l'eau distillée en milieu non tamponné en présence d'une dose de 10 g/l de charbon actif en grains (CAG) traité par $ZnCl_2$. Ces auteurs montrent également que lorsque la concentration initiale en nitrates augmente de 10 à 100 mg/l, la capacité d'adsorption des nitrates augmente de 0,47 à 2,49 mg/g.

4.2.2.2. Détermination de l'ordre de la cinétique d'adsorption des nitrates

Deux modèles cinétiques ont été appliqués pour décrire le mécanisme d'adsorption des nitrates des eaux de forage (F1 et F2) sur le charbon actif en grains (CAG). Les figures 88 et 89 illustrent la représentation des modèles cinétiques utilisés ; modèle pseudo premier ordre et modèle pseudo second ordre. D'après les figures 88 et 89, les deux modèles exploités présentent une forme linéaire et le modèle cinétique du pseudo second ordre montre une meilleure corrélation. Cette observation a été confirmée par les paramètres cinétiques déterminés et présentés dans le tableau 34.

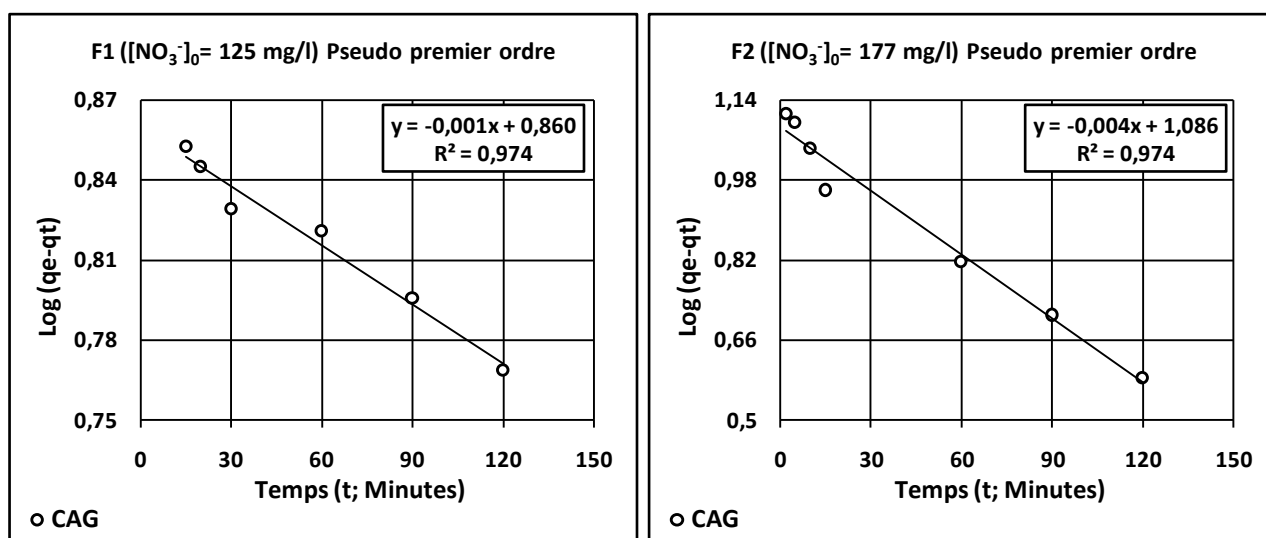


Figure 88 : Modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption des nitrates des eaux de forage F1 ($[NO_3^-]_0 = 125$ mg/l) et F2 ($[NO_3^-]_0 = 177$ mg/l) sur le charbon actif commercial ($[CAG] = 1$ g/l).

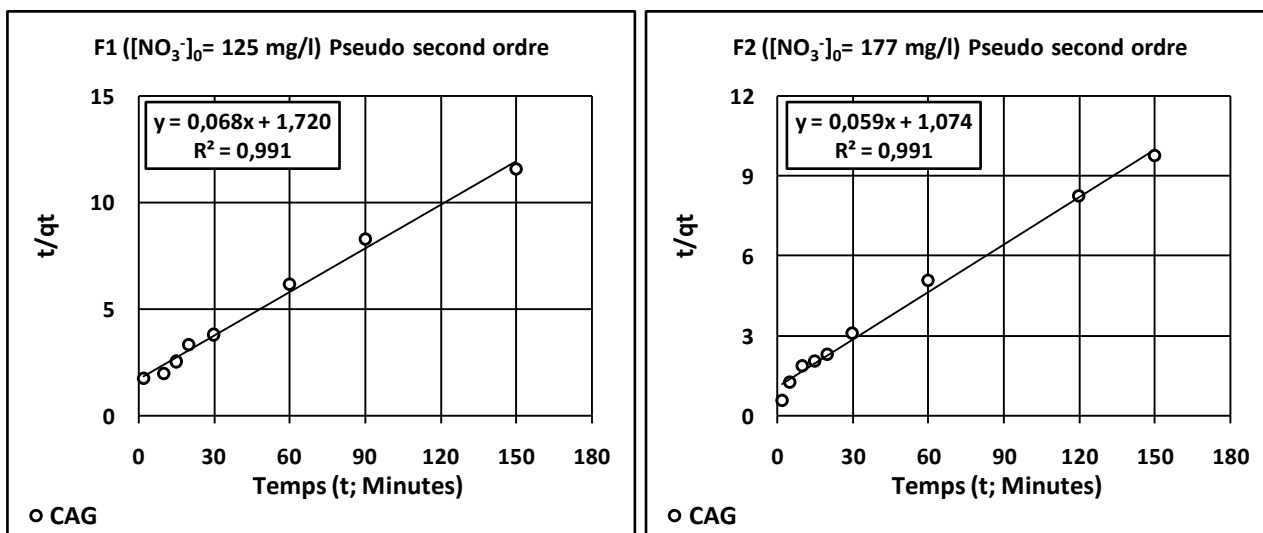


Figure 89 : Modèle cinétique pseudo second ordre pour l'adsorption des nitrates des eaux de forage F1 ([NO₃⁻]₀= 125 mg/l) et F2 ([NO₃⁻]₀= 177 mg/l) sur le charbon actif commercial ([CAG] = 1 g/l).

Tableau 34 : Paramètres cinétiques des modèles pseudo premier ordre et pseudo second ordre de l'adsorption des nitrates (NO₃⁻) des eaux souterraines de la région de Biskra sur le charbon actif commercial (CAG).

Modèle		Pseudo premier ordre $\implies \text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{K_1}{2,303} t$							
Charbon actif en grains (CAG)	Eau de forage	F1 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 125 mg/l)				F2 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 177 mg/l)			
	Paramètres	K ₁	q _{e-Cal1}	q _{e-Exp}	R ²	K ₁	q _{e-Cal1}	q _{e-Exp}	R ²
		l/min	mg/g	mg/g		l/min	mg/g	mg/g	
		1,61 ^E -03	7,24	13	0,974	9,09 ^E -03	12,19	16,41	0,974
	Modèle	Pseudo second ordre $\implies \frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$							
	Eau de forage	F1 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 125 mg/l)				F2 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 177 mg/l)			
	Paramètres	K ₂	q _{e-Cal2}	q _{e-Exp}	R ²	K ₂	q _{e-Cal2}	q _{e-Exp}	R ²
		g/min.mg	mg/g	mg/g		g/min.mg	mg/g	mg/g	
		2,69 ^E -03	14,71	13	0,991	3,24 ^E -03	16,95	16,41	0,991

Les résultats présentés dans le tableau 34 montrent que le modèle du pseudo second ordre est le modèle cinétique le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption des nitrates des eaux testées (F1 et F2) sur le charbon actif en grains (CAG).

Cette remarque peut être justifiée par le fait que le coefficient de détermination est très élevé ($R^2 \geq 0,990$) et d'après les valeurs indiquées de q_e dans le tableau 34 nous remarquons que la valeur calculée de q_e selon le modèle du pseudo second ordre ($q_{e-Cal2-F1} = 14,71$ mg/g et $q_{e-Cal2-F2} = 16,95$ mg/g) est plus proche de celle déterminée expérimentalement ($q_{e-Exp-F1} = 13$ mg/g et $q_{e-Exp-F2} = 16,41$ mg/g). Ce tableau montre également que la constante de vitesse dépend de la concentration initiale en nitrate puisque l'augmentation de la concentration des nitrates de 125 à 177 mg/l (F1 à F2) engendre une augmentation de la constante de vitesse des modèles exploités de $2,69^E-03$ à $3,24^E-03$ g/min.mg pour le pseudo second ordre et de $1,61^E-03$ à $9,09^E-03$ l/min pour le pseudo premier ordre. La plupart des études cinétiques de l'adsorption des nitrates sur différents types du charbon actif (CAG et CAP) dans les milieux aqueux ont confirmé que le modèle cinétique du pseudo second ordre est plus adéquat (Öztürk et Bektas, 2004 ; Bhatnagar et al, 2008 ; Demiral et Gunduzoglu, 2010 ; Bhatnagar et Sillanpää, 2011 ; Cho et al, 2011 ; Khan et al, 2011 ; Zhang et al, 2013 ; Asl et al, 2016 ; Ahmadi et al, 2017 ; Liu et al, 2018).

4.2.2.3. Diffusion des nitrates à travers le charbon actif commercial (CAG)

Le tracé du modèle de diffusion intra-particulaire est représenté sur la figure 90. L'allure des courbes présentées pour un temps de contact inférieur ou égal au temps d'équilibre (T_{Eq}) montre que les droites tracées sont linéaires, ce qui confirme que la diffusion intra-particulaire est l'étape essentielle du transfert des nitrates des eaux testées (F1 et F2) vers la surface de l'adsorbant (CAG). Les paramètres cinétiques déterminés par le modèle de la diffusion intra-particulaire sont présentés dans le tableau 35.

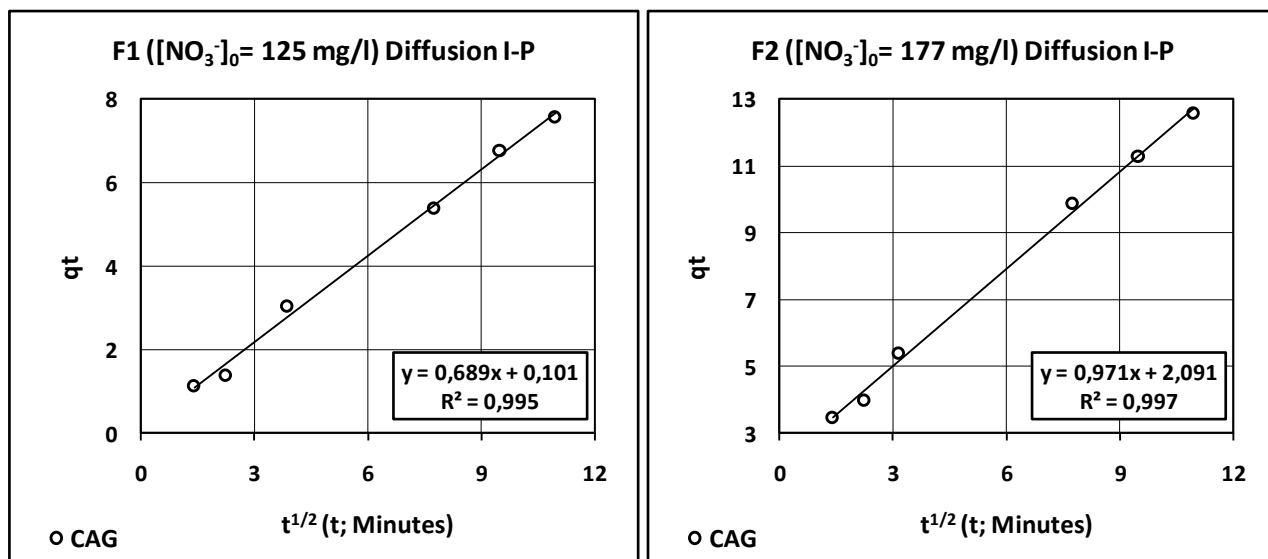


Figure 90 : Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption des nitrates des eaux de forage F1 ([NO₃⁻]₀= 125 mg/l) et F2 ([NO₃⁻]₀= 177 mg/l) sur le charbon actif commercial ([CAG] = 1g/l).

Tableau 35 : Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intra-particulaire de l’adsorption des nitrates (NO₃⁻) des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif commercial (CAG).

Charbon actif en grains (CAG)	Modèle	Diffusion intra-particulaire $\implies q_t = K_d * t^{1/2} + C$					
	Eau de forage	F1 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 125 mg/l)			F2 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 177 mg/l)		
	Paramètres	K _d mg/g.mn ^{1/2}	c	R ²	K _d mg/g.mn ^{1/2}	c	R ²
		0,689	0,101	0,995	0,971	2,091	0,997

Les études précédentes (Bhatnagar et al, 2008 ; Liu et al, 2018) ont montré qu’au voisinage du temps d’équilibre le mécanisme d’adsorption des ions nitrates sur le charbon actif en grains commercial est contrôlé par la diffusion intra-particulaire.

En comparant ces résultats à ceux obtenus avec les argiles (Cf. Tableau 30), il paraît que la diffusion des ions nitrates vers les sites internes s’effectue plus lentement que sur les argiles, ceci nous a permis de conclure que la diffusion des nitrates est étroitement liée à la nature de l’adsorbant et peut être rapide ou lente.

4.2.2.4. Influence des ions minéraux sur l’adsorption des nitrates

Les histogrammes présentés sur la figure 91 illustrent les effets variables de la présence des éléments minéraux majeurs étant Cl⁻, SO₄²⁻ et les ions Ca²⁺ et Mg²⁺ présentés par la dureté totale (TH) dans les eaux de forage testées (F1 et F2) sur l’adsorption des nitrates sur le charbon actif en grains (1 g/l) au temps d’équilibre.

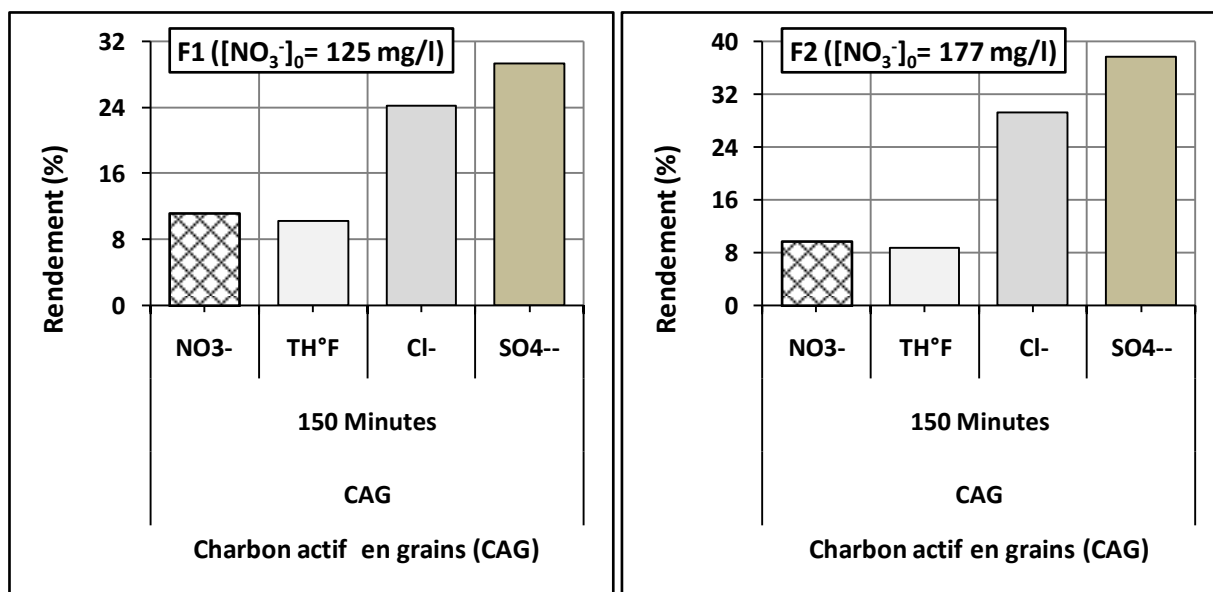


Figure 91 : Adsorption de NO₃⁻, TH, SO₄²⁻ et Cl⁻ des eaux de forage (F1 ; [NO₃⁻]₀= 125 mg/l et F2 ; [NO₃⁻]₀= 177 mg/l) sur le charbon actif commercial ([CAG] = 1 g/l).

D'après la figure 91 et les résultats présentés dans le tableau 36, la présence des ions minéraux majeurs a un effet important sur l'efficacité d'adsorption des nitrates sur le charbon actif en grains (CAG). Pour les anions ; les chlorures et les sulfates (SO_4^{2-} et Cl^-) ont un effet inhibiteur sur l'adsorption des nitrates sur le charbon actif en grains (CAG) car l'augmentation des concentrations initiales de ces anions (SO_4^{2-} et Cl^-) dans les eaux testées est accompagnée par une diminution du rendement de rétention des nitrates. De même, on peut observer l'augmentation de ce rendement avec l'augmentation de la dureté hydrométrique (TH), et ceci indique que les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} ont un effet inhibiteur négligeable comparé à celui des anions SO_4^{2-} et Cl^- . Nous avons aussi constaté que l'efficacité d'adsorption des nitrates augmente de 9,77 à 11,22 % avec la diminution de la concentration initiale en nitrates de 177 à 125 mg/l.

Tableau 36 : Rendements d'adsorption des NO_3^- , TH, SO_4^{2-} et Cl^- des eaux souterraines de la région de Biskra sur le charbon actif commercial (CAG) à l'équilibre.

Elément	Unité	Teneur initiale		R (%)	
		F1	F2	F1	F2
NO_3^-	mg/l	125	177	11,22	9,77
SO_4^{2-}		1000	1200	29,25	37,71
Cl^-		1240	1250	24,19	29,28
TH ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)	°F	245,2	252	10,27	8,62
R (%) : Rendement d'adsorption des ions minéraux.					

Selon le tableau 36, le pouvoir adsorbant du charbon actif commercial (CAG) pour l'élimination de NO_3^- , TH, SO_4^{2-} et Cl^- des eaux souterraines (F1 et F2) varie selon l'ordre suivant :

$$R (\%) : \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{TH}$$

L'effet inhibiteur des anions SO_4^{2-} et Cl^- a été signalé dans plusieurs études réalisées dans des solutions synthétiques d'eau distillée (Cho et al, 2011 ; Khan et al, 2011 ; Ota et al, 2013 ; Kheliel, 2014).

Khan et al (2011) ont pu observer que à pH 5, les capacités d'adsorption des NO_3^- (50 mg/l) diminuent de 1,8 à 1,9 mg- NO_3^- /g avec l'augmentation de la concentration initiale des ions Cl^- de 50 à 200 mg/l.

Selon Cho et al (2011), en présence de phosphates (474 mg/l), chlorures (177,5 mg/l) et sulfates (480 mg/l) et 2,5 g/l de CAG à pH 6,8, les rendements d'élimination des nitrates (30,08 mg/l) sont respectivement diminués à 12 %, 25 % et 36 % par rapport à l'élimination des ions nitrates seuls.

Ota et al (2013) ont étudié l'effet de la coexistence des nitrates (0,8 mmol/l) avec les sulfates. Ils ont montré que l'accroissement de la teneur initiale des sulfates de 0 à 200 mmol/l diminue la capacité d'adsorption des nitrates sur le charbon actif de 0,08 à 0,015 mmol/g.

Dans le mémoire de Magister (Kheliel, 2014), nous avons étudié l'influence d'une teneur croissante en chlorures et en sulfates sur le rendement d'adsorption des nitrates (40 mg/l) en milieu non tamponné. Il s'est avéré que l'augmentation de la concentration initiale de 0 à 875 mg/l pour le Cl^- et de 0 à 1000 mg/l pour le SO_4^{2-} influe sur l'adsorption des nitrates sur le charbon actif en grains (1 g/l) et le rendement d'adsorption de NO_3^- diminue de 32,9 à 22,37 % en présence de chlorures et de 32,9 à 10,66 % en présence de sulfates. Il a été remarqué aussi que les deux anions Cl^- et SO_4^{2-} qui sont ajoutés aux solutions des nitrates ; soit associés au calcium ou au magnésium ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) pour l'ion chlorure et associés au sodium ou au potassium (Na_2SO_4 ou K_2SO_4) pour l'ion sulfate entrent en compétition avec les ions nitrates et réduisent ainsi la capacité d'adsorption du charbon actif en grains (CAG) vis-à-vis du NO_3^- .

4.2.2.5. Effet de la dose de charbon actif commercial (CAG)

Dans un milieu non tamponné, nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) à l'équilibre (150 minutes) en fonction de la dose introduite du charbon actif en grains ($[\text{CAG}] = 0,1 ; 0,2 ; 0,4 ; 1 ; 2 ; 4 ; 10$ et 50 g/l). Les résultats que nous avons obtenus sont exposés sur la figure 92.

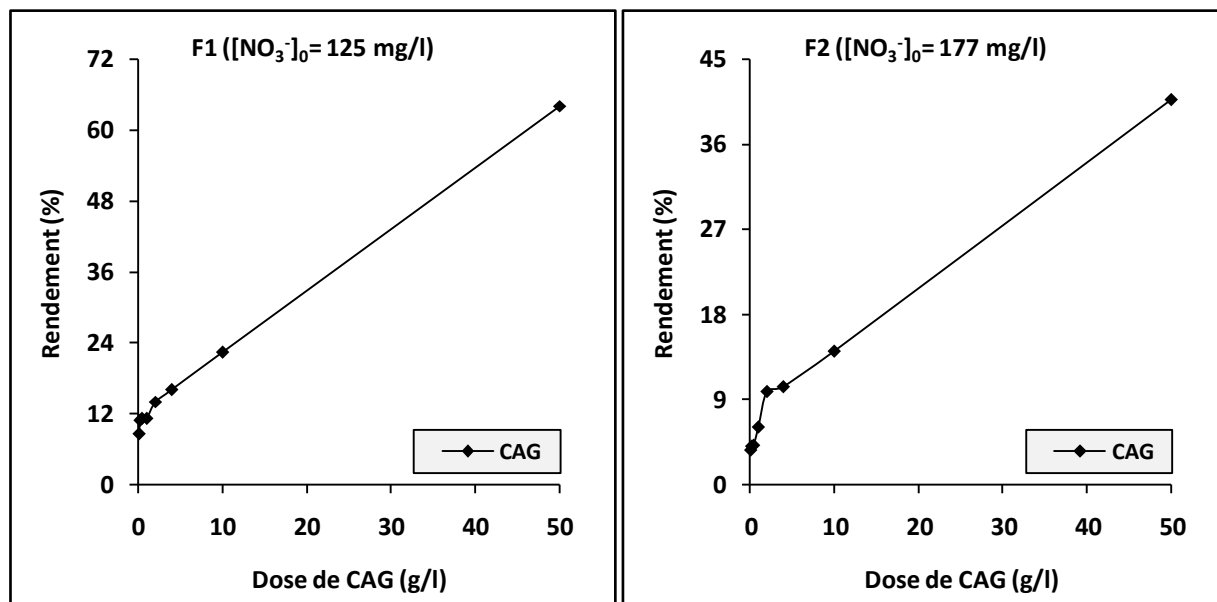


Figure 92 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) en fonction de la dose de charbon actif commercial ($[\text{CAG}] = 0,1$ à 50 g/l).

D'après les courbes présentées sur la figure 92, nous avons remarqué que le rendement d'adsorption des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (CAG) de 8,62 à 64,07 % pour F1 et pour F2 de 3,59 à 40,69 %. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la dose de l'adsorbant de 0,1 à 50 g/l, on augmente aussi le nombre de sites actifs d'adsorption, c'est alors la disponibilité des sites d'adsorption qui permet l'augmentation du rendement d'adsorption.

Ahmadi et al (2017) ont observé une augmentation du rendement d'adsorption des nitrates de 45,3 à 68,5 % et une baisse de la capacité d'adsorption de 22,5 à 6,8 mg-NO₃⁻/g simultanément avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (CAG) de 0,5 à 2,5 g/l.

Autres chercheurs ont trouvé des résultats similaires à nos résultats ; Öztürk et Bektas (2004), Rezaee et al (2008), Al-Asheh et al (2013), Liu et al (2018) ont étudié l'effet de la dose de l'adsorbant (CAG, CAP, CA) sur l'adsorption des ions nitrates et ont montré que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Ces auteurs ont associé ce comportement à l'augmentation de la surface spécifique totale de l'adsorbant testé.

4.2.2.6. Isothermes d'adsorption

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude de l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif en grains (CAG), nous avons examiné l'isotherme d'adsorption en fonction de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,1 à 4 g/l (dans les mêmes conditions opératoires précédentes, Cf. Chapitre 3).

Les résultats expérimentaux ont été modélisés selon les deux modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles sont représentés sur la figure 93. Cette figure montre que l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif en grains (CAG) suit les deux modèles exploités d'une façon satisfaisante. Ceci est confirmé par les valeurs des paramètres thermodynamiques et des coefficients de détermination des modèles de Langmuir et de Freundlich, qui sont regroupées dans le tableau 37.

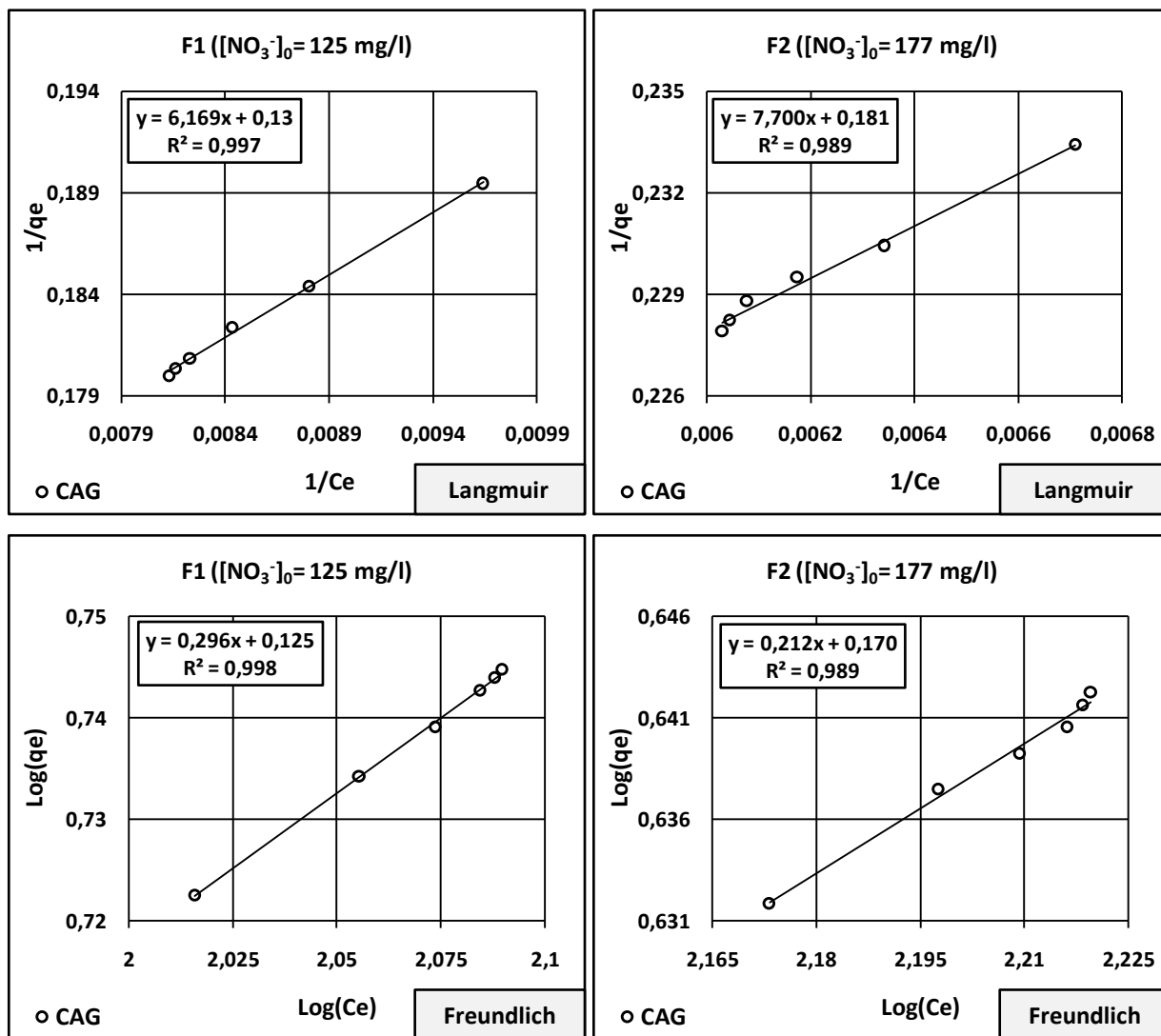


Figure 93 : Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif commercial (CAG) selon les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Tableau 37 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich de l'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra sur le charbon actif commercial (CAG).

Charbon actif en grains (CAG)	Isotherme	Langmuir				Freundlich		
	Equation	$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times x \times q_m} \times \frac{1}{C_e}$				$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{Log} K_F + \frac{1}{n} \times \text{Log} C_e$		
	Paramètres	q _m mg/g	b l/mg	R _L	R ²	n	K _F mmol/g	R ²
	F1 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 125 mg/l)	7,69	0,021	0,278	0,997	3,38	1,33	0,998
F2 ([NO ₃ ⁻] ₀ = 177 mg/l)	5,50	0,024	0,203	0,989	4,71	1,48	0,989	

D'après les résultats obtenus et regroupés dans le tableau 37, nous constatons que les conditions des isothermes sont respectées ($R^2 \geq 0,989$, $0 < R_L < 1$ et $1 < n < 10$). Ceci permet de confirmer que l'élimination des nitrates par l'adsorbant (CAG) peut être décrite par les deux lois utilisées de Langumir et de Freundlich. Par ailleurs, on remarque que la capacité maximale d'adsorption (q_m) du charbon actif commercial (CAG) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en nitrates et les valeurs calculées de la capacité maximale (q_m) à partir de l'équation de Langumir sont de 7,69 et 5,54 mg-NO₃⁻/g-CAG respectivement pour F1 et F2.

4.2.2.7. Effet du pH de traitement

Le pH du traitement est un paramètre très important dans l'étude de l'adsorption des ions nitrates sur le charbon actif (Bhatnagar et al, 2008). La figure 94 présente l'évolution des rendements d'élimination des nitrates des eaux de forage (F1 et F2) à l'équilibre en fonction de la dose introduite de charbon actif en grains commercial ($[CAG] = 4$ et 50 g/l) pour différents pH de traitement (4, 6, 7, 9 et 10). Les résultats obtenus pour les deux eaux testées (F1 et F2) ont montré que quelque soit la dose utilisée du CAG (4 ou 50 g/l), la diminution du pH du milieu favorise la fixation des nitrates sur la surface du charbon actif commercial (CAG) et les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide égal à 4.

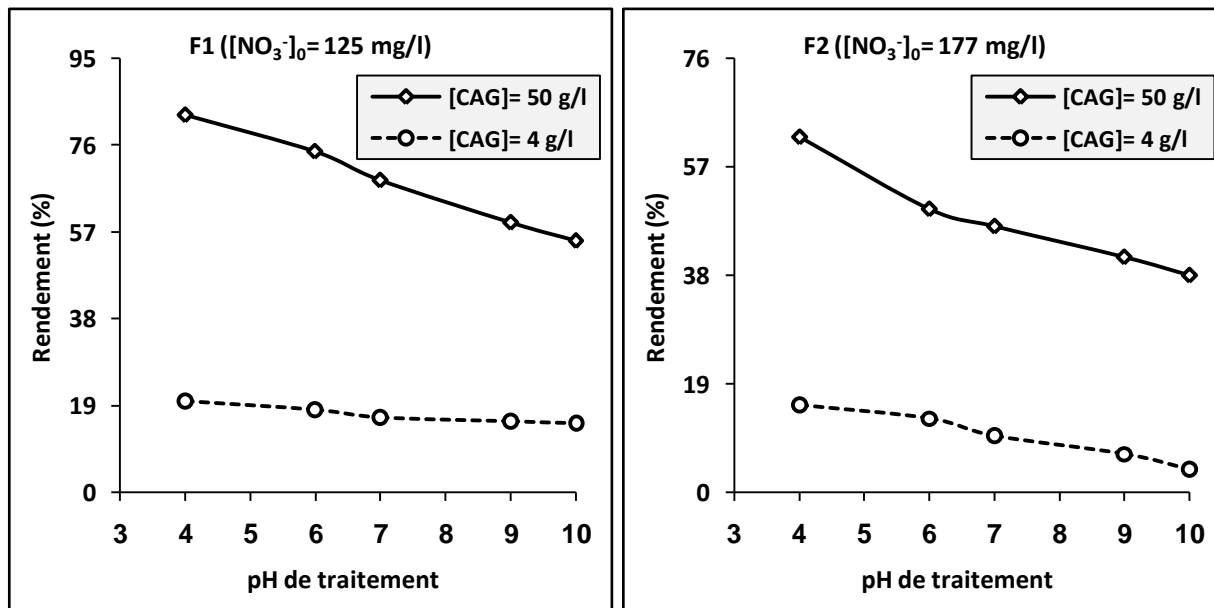


Figure 94 : Influence du pH de traitement (pH 4, 6, 7, 9, et 10) sur l'adsorption des nitrates des eaux souterraines (F1 et F2) sur le charbon actif commercial ($[CAG] = 4$ et 50 g/l).

D'après la figure 94, le maximum d'élimination des ions nitrates des eaux testées (F1 et F2) par le charbon actif en grains commercial (CAG) a été obtenu à pH acide égal à 4. A pH acide, la charge négative à la surface du charbon actif est réduite du fait de la présence des éléments minéraux et à l'excès en protons H^+ en solution. A cet effet, si le pH du milieu diminue, le nombre de charges positives augmente, c'est la raison pour laquelle le bon rendement de rétention des nitrates est obtenu à pH acide.

A pH acide, les charges positives à la surface du charbon actif favorisent l'adsorption des anions nitrates par une attraction électrostatique. Par contre, le faible rendement a été obtenu à pH basique égal à 10, ceci peut être attribué au développement de charges négatives (OH^-) dans le milieu entrant en compétition avec les ions NO_3^- sur les sites d'adsorption, qui ne favorisent pas la rétention des anions nitrates.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du pH sur l'adsorption des nitrates sur le charbon actif et ont trouvé des résultats similaires à nos résultats. Parmi ces études, Bhatnagar et al (2008) ont trouvé que le pourcentage d'adsorption des nitrates augmente à 20 % pour un pH égal à 3 jusqu'à 29 % pour un pH égal à 11 puis diminue jusqu'à 16 % à pH 12. Ils ont expliqué les faibles rendements observés à pH 3 et à pH 12 par la compétition des anions NO_3^- avec les ions Cl^- (HCl) et OH^- (NaOH) présents dans le milieu sur les sites actifs à la surface de l'adsorbant (CAG).

Ahmadi et al (2017) ont montré que pour une concentration initiale en nitrates de 50 mg/l et une dose de charbon actif en grains de 1 g/l en eau distillée, l'augmentation du pH de 2 à 10 provoque une diminution du taux d'élimination des nitrates de 41 à 30 % à l'équilibre (120 minutes) et le pH optimal d'adsorption est un pH acide égal à 4.

Liu et al (2018) ont étudié l'effet de la variation du pH de 2 à 12 sur la charge de la surface du charbon actif en grains (CAG). Ils ont montré que lorsque le pH du milieu est inférieur à pH_{PCN} , la surface du charbon actif est chargée positivement permettant ainsi d'attirer les anions nitrates par des forces électrostatiques de type Van Der Waals. Ces mêmes auteurs ont remarqué que pour des valeurs du pH supérieures à pH_{PCN} , le nombre de sites d'adsorption chargés négativement (OH^-) augmente ce qui diminue le pourcentage d'adsorption des nitrates par une répulsion électrostatique.

La figure 94 montre également pour tous les pH examinés (pH 4, 6, 7, 9 et 10) que les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (CAG) de 4 à 50 g/l et aussi avec la diminution de la teneur initiale en nitrates de 177 à 125 mg/l (F2 à F1). Ceci a été confirmé par Ahmadi et al (2017).

Ahmadi et al (2017) ont montré que la rétention des nitrates (50 mg/l) en milieu tamponné à pH 4 et à une température ambiante de 25 °C augmente de 45,3 à 58,5 % avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant de 0,5 à 2,5 g/l et diminue de 85,4 à 68,1 % avec l'augmentation de la concentration initiale en nitrate de 10 à 50 mg/l pour une dose du charbon actif en grains de 2,5 g/l.

4.2.2.8. Récapitulation et comparaison des résultats obtenus (Effet de la dose de CAG et du pH)

Les essais d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par le charbon actif en grains (CAG) nous ont permis d'aboutir aux résultats qui sont présentés sur les figures 95 et 96. Ils concernent l'évolution des rendements d'élimination des nitrates et des teneurs résiduelles en nitrates dans les eaux testées (F1 et F2) en fonction du pH de traitement (pH 4, 6, 7, 9 et 10), la dose de l'adsorbant et de la qualité physico-chimique des eaux testées (F1 et F2).

A partir de ces résultats, nous avons constaté que le pourcentage d'adsorption augmente avec la dose de l'adsorbant de 4 à 50 g/l pour les deux concentrations initiales en nitrates testées (F1 $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$). De plus, pour une même dose de charbon actif en grains (4 ou 50 g/l), l'augmentation de la concentration initiale en nitrates de 125 à 177 mg/l conduit à une diminution du pourcentage d'adsorption. La différence entre les rendements obtenus des eaux traitées F1 et F2 peut être attribuée à plusieurs paramètres comme la teneur initiale de l'eau en nitrates et sa composante minérale. Le faible rendement d'élimination des nitrates obtenu pour l'eau F2 est dû à la présence excessive des éléments inhibiteurs tels que les sulfates et les chlorures. Pour les deux eaux testées, les rendements maximaux d'adsorption des nitrates sont obtenus à pH acide égal à 4.

Par ailleurs, pour une dose de 4 g/l et quel que soit le pH de traitement, les teneurs résiduelles en nitrates restent loin de la valeur guide de l'OMS qui est de 50 mg/l. Pour une dose de charbon actif commercial (CAG) de 50 g/l et un pH de traitement inférieur à 9 (< 9), les teneurs résiduelles en nitrates dans l'eau de forage F1 ($[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$) sont inférieures aux normes de l'OMS (50 mg/l) (Figure 96).

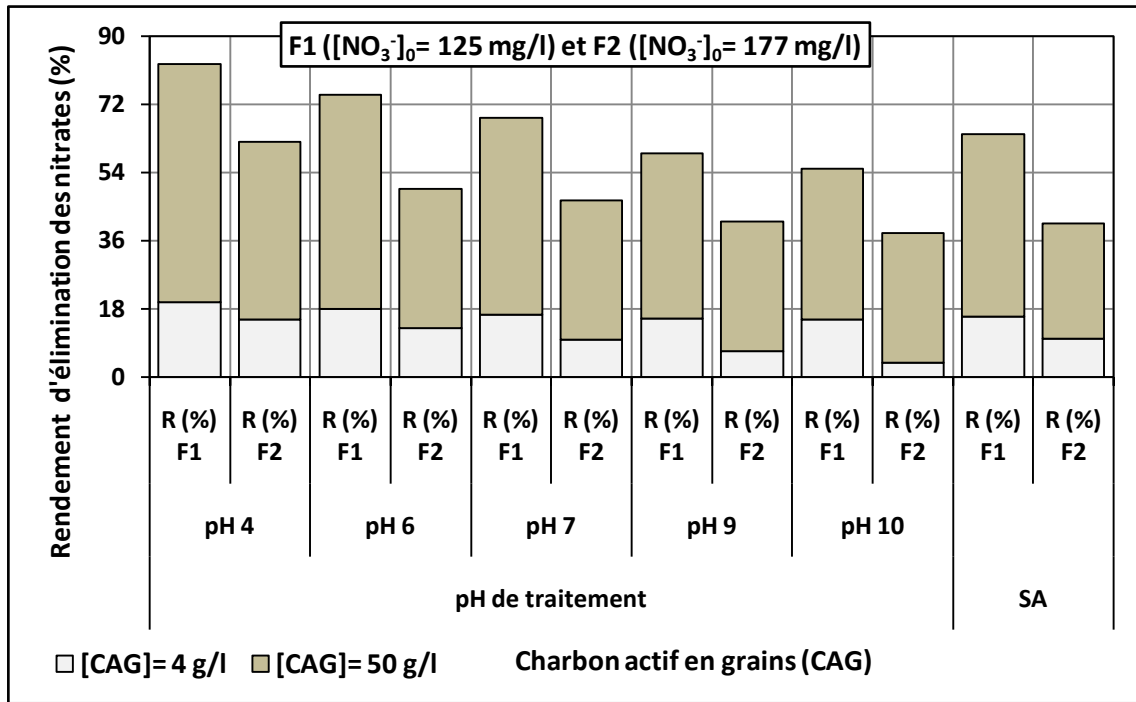


Figure 95 : Evolution du rendement d'élimination des nitrates des eaux testées (F1 et F2) en fonction du pH de traitement pour les deux doses utilisées du charbon actif commercial (CAG) de 4 et 50 g/l (SA (Sans ajustement du pH) = pH de l'eau brute (pH F1= 7,25 et pH F2= 7,14)).

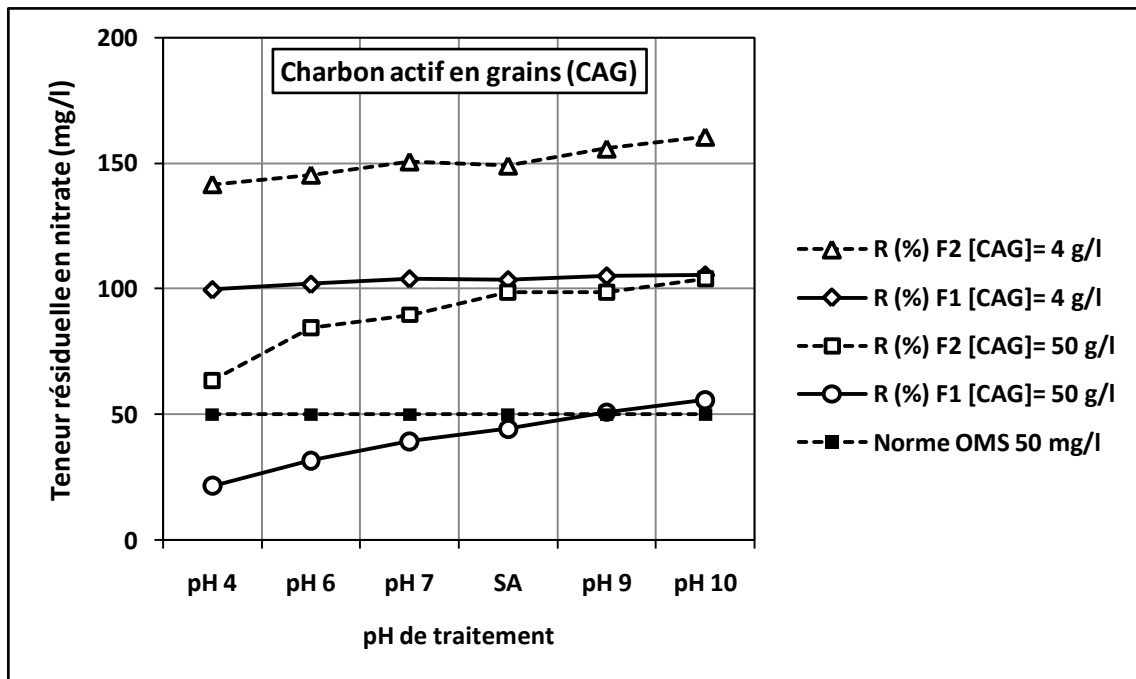


Figure 96 : Evolution des teneurs résiduelles en nitrates dans les eaux testées (F1 et F2) en fonction du pH de traitement pour les deux doses utilisées du charbon actif commercial (CAG) de 4 et 50 g/l (SA (Sans ajustement du pH) = pH de l'eau brute (pH F1= 7,25 et pH F2 = 7,14)).

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur le charbon actif en grains, commercial et préparé à partir des noyaux d'olives. Cette étude a été réalisée en testant l'effet du temps de mise en contact (360 minutes), du pH de traitement (pH 4, 6, 7, 9 et 10), de la dose de l'adsorbant (0,1 à 50 g/l), de la concentration initiale en nitrates et de la présence des éléments minéraux dans les eaux à traiter (F1 et F2).

Au vu des résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

⇒ Pour les charbons actifs préparés à partir des noyaux d'olives :

- Pour les deux eaux testées (F1 $[\text{NO}_3^-]_0 = 125$ mg/l et F2 $[\text{NO}_3^-]_0 = 177$ mg/l), l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 60 minutes pour le charbon en grains brut (CAG-B) et à 90 minutes pour les charbons activés (CAG-ZnCl₂ et CAG-H₂SO₄). L'ordre d'efficacité des trois charbons actifs préparés est le suivant : CAG-H₂SO₄ > CAG-ZnCl₂ > CAG-B,
- Les rendements d'élimination des nitrates sont assez faibles même en faisant élever la dose de l'adsorbant à 4 g/l pour les trois charbons actifs et à 50 g/l pour le charbon actif préparé par utilisation du chlorure de zinc CAG-ZnCl₂.

⇒ Pour le charbon actif commercial (CAG) :

- Un temps de contact de 150 minutes était suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption des nitrates sur le charbon actif en grains (CAG). L'étude cinétique a montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique de l'adsorption des nitrates,
- Les ions minéraux présents dans les eaux souterraines (F1 et F2) ont un effet inhibiteur sur l'adsorption des nitrates particulièrement les sulfates et les chlorures,
- Une amélioration du rendement d'élimination des nitrates a été observée en augmentant la dose de l'adsorbant de 0,1 à 50 g/l. Les deux modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus. L'efficacité de la dénitrification est améliorée avec la diminution de la teneur initiale en nitrates et atteint des meilleurs rendements avec des teneurs résiduelles conformes aux normes de potabilité (OMS, 2006 ; JORA, 2011) pour de fortes doses de charbon actif commercial (CAG),
- En faisant varier le pH de traitement de 4 à 10, l'optimum de la dénitrification a été obtenu pour un pH acide égal à 4,
- En effet, le pourcentage d'élimination des nitrates sur le charbon actif commercial varie selon l'ordre suivant pour les échantillons testés (F1 et F2) :

$$R (\%) \text{ F1} > R (\%) \text{ F2}.$$

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de notre travail a été d'apprécier d'une part l'état de la qualité physico-chimique des eaux souterraines de la région de Biskra en illustrant ainsi le niveau de la pollution nitrique dans ces eaux et d'autre part d'étudier la possibilité de traitement des eaux souterraines contaminées de la région par le procédé d'adsorption sur les argiles et sur les charbons actifs.

Notre travail comporte deux grandes parties, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La première partie de la thèse est divisée en deux chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les nitrates. Il en ressort que les nitrates sont naturellement présents dans les sols et dans l'eau. Cependant, une forte concentration (> 50 mg/l) en nitrates dans les eaux de consommation générée par les activités humaines peut être dangereuse pour la santé humaine, en particulier les nourrissons et les femmes enceintes car ils se dégradent en nitrites, qui sont des substances toxiques pour l'organisme. De ce fait plusieurs réglementations ont fixé des teneurs limites en nitrates à 50 mg/l pour les eaux de consommation humaine. Au-delà de leur présence dans les eaux de consommation, l'excès en nitrates peut être aussi responsable de l'eutrophisation des cours d'eau et donc une asphyxie du milieu naturel par prolifération algale. Il en ressort également qu'en Algérie les eaux souterraines sont touchées par le problème de la pollution nitrique. Le deuxième chapitre de la partie bibliographique nous a permis de définir le phénomène d'adsorption, de donner les propriétés et les caractéristiques des adsorbants utilisés notamment les argiles et les charbons actifs et enfin d'exposer les résultats de quelques travaux effectués sur l'élimination des nitrates des solutions aqueuses (eau distillée, eaux souterraines, eaux usées) par adsorption sur les argiles et sur les charbons actifs.

La seconde partie de la thèse est destinée à une présentation et à une exploitation des résultats des essais expérimentaux que nous avons réalisés. On a commencé cette partie par une description détaillée des réactifs et des adsorbants utilisés ainsi que le protocole expérimental suivi au cours des essais expérimentaux, puis on a exposé les résultats des analyses physico-chimiques effectuées sur les eaux souterraines des deux nappes de la région de Biskra du miopliocène et de l'éocène inférieur en précisant l'ampleur de la pollution nitrique des eaux de ces nappes. A travers les résultats obtenus dans cette étape on a remarqué que :

- Les eaux des nappes du miopliocène et de l'éocène inférieur de la région de Biskra sont classés en quatre groupes ; le premier est chloruré sodique, le second est sulfaté sodique, le troisième est chloruré magnésien calcique et le quatrième est sulfaté magnésien calcique,

- Les concentrations des ions minéraux sont classées par ordre décroissant dans chaque nappe étudiée (miopliocène ou éocène inférieur) et dans chaque région de prélèvement (Biskra, Tolga ou El-Ghrous) comme suit :

➤ Nappe du miopliocène :

Biskra : Cations $\rightarrow \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,

El-Ghrous : Cations $\rightarrow \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,

➤ Nappe de l'éocène inférieur:

Tolga : Cations $\rightarrow \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,

El-Ghrous : Cations $\rightarrow \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ Anions $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^-$,

- La profondeur de la nappe a une influence directe sur le contenu en nitrates des eaux souterraines. Les eaux moins profondes sont menacées de la pollution azotée et de ce fait présentent une concentration élevée en nitrates.

Nous avons également présenté et discuté les résultats du traitement d'élimination des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par le procédé d'adsorption utilisant deux types de matériaux adsorbants étant les bentonites et les charbons actifs. Nous avons choisi pour nos essais expérimentaux deux échantillons d'eaux souterraines polluées par les nitrates (F1 $[\text{NO}_3^-]_0 = 125 \text{ mg/l}$ et F2 $[\text{NO}_3^-]_0 = 177 \text{ mg/l}$).

Au vu des résultats obtenus au cours des essais expérimentaux, effectués sur les deux eaux testées, nous avons conclu que les cinétiques de fixation des nitrates sur les adsorbants utilisés sont lentes, pour les bentonites de Mostaganem et commerciale, l'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact pour les bentonites brutes (BMB et BCB) et après 90 minutes pour les bentonites activées (BMA et BCA 1, 2, 3, 4, 5, 6). Tandis que l'équilibre d'adsorption est de 150 minutes pour le charbon actif en grains commercial (CAG) et entre 60 et 90 minutes pour les charbons actifs des noyaux d'olives.

Pour les deux types de matériaux adsorbants, les argiles brutes et activées et le charbon actif commercial, le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre cinétique de l'adsorption des nitrates, ainsi le mécanisme d'adsorption est de type physico-chimique et dépend du couple adsorbant-adsorbat.

L'efficacité d'adsorption des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra (F1 et F2) sur les matériaux adsorbants utilisés est fortement liée aux paramètres réactionnels étant la dose introduite de l'adsorbant, la concentration initiale en nitrates, le pH du milieu, la présence des éléments minéraux dans l'eau testée, et encore le mode d'activation.

L'efficacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose de bentonite brute ou activée de 0,1 à 1 g/l pour la bentonite de Mostaganem (BM), de 0,1 à 4 g/l pour la bentonite commerciale (BC), et elle est plus importante et plus efficace que les argiles (brutes et activées) lorsque on augmente la dose de charbon actif en grains commercial (CAG) de 0,1 à 50 g/l.

Pour les deux types d'adsorbants, le pH affecte le rendement d'adsorption des ions nitrates. Les meilleurs rendements sont obtenus dans les milieux acides de pH 4 à pH 6, cet effet est dû à la diminution de la charge négative du milieu ce qui conduit à l'augmentation du rendement d'adsorption des anions nitrates par une attraction électrostatique.

L'efficacité d'adsorption des nitrates augmente avec la diminution de la concentration initiale en nitrates de 177 à 125 mg/l.

Concernant l'effet de la présence des éléments minéraux, la présence des anions SO_4^{2-} et Cl^- gêne significativement l'adsorption des ions NO_3^- alors que la dureté hydrométrique (Ca^{2+} et Mg^{2+}) perturbe moins l'adsorption des ions NO_3^- .

Pour les argiles, l'activation chimique améliore la capacité d'adsorption de la bentonite vis-à-vis le nitrate et les meilleurs rendements sont obtenus pour la bentonite commerciale pour un rapport massique (acide/bentonite) égal à 0,2 pendant un temps d'activation de 60 minutes et pour un rapport massique de 0,6 à un temps d'activation de 60 minutes pour la bentonite locale de Mostaganem.

Notre travail effectué sur le traitement des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par les argiles et les charbons actifs, nous a permis de démontrer que :

- ⇒ La non efficacité des charbons préparés (CAG-B, CAG- ZnCl_2 et CAG H_2SO_4),
- ⇒ A l'état brut et activé, la bentonite commerciale (BC) présente les meilleurs rendements que la bentonite de Mostaganem (BM),
- ⇒ Le charbon actif en grains commercial (CAG) est plus efficace que les charbons actifs préparés des noyaux d'olives et les deux bentonites de Mostaganem et commerciale brutes et activées. Les teneurs résiduelles en nitrates sont conformes à la norme de l'OMS (50 mg/l) pour les fortes doses de charbon actif (50 g/l),
- ⇒ Les deux modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus par utilisation des argiles de Mostaganem et commerciale brutes et activées (BMB, BMA2, BMA5 et BCB, BCA2, BCA4) et sur le charbon actif en grains commercial (CAG).

Production scientifique dans la cadre de la thèse

⇒ Publications nationales

- KHELIEL O., OUAKOUAK A.K., YUCEF L., ACHOUR S. 2015. Dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. LARHYSS journal N°21, 181-190.
- KHELIEL O., YUCEF L., ACHOUR S. 2017. Les nitrates dans les eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) et possibilités de traitement, LARHYSS Journal, N°30, 349-360.
- KHELIEL O., YUCEF L., ACHOUR S. 2018. Qualité des eaux souterraines de la nappe du Miopliocène de la région de Biskra et risque de la pollution par les nitrates, Courrier du Savoir, N°25, Février 2018, 135-142.

⇒ Communications nationales

- KHELIEL O., YUCEF L., OUAKOUAK AK, ACHOUR S. 2014. Dénitrification des eaux souterraines de La région de Biskra par adsorption sur charbon actif en grains et en poudre. La première journée d'étude eau et environnement, Mai 2014, Université d'El-Oued. Algérie.
- KHELIEL O., YUCEF L., OUAKOUAK AK., ACHOUR S. 2016. Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en grains pour la dénitrification des eaux souterraines». Deuxième journée sur la Valorisation et la Gestion Durable des ressources Hydriques (VGDRH'2016), Mars 2016, Université d'El-Oued. Algérie.
- KHELIEL O., OUAKOUAK AK., YUCEF L, ACHOUR S. 2018. Dénitrification des eaux souterraines par des procédés physico-chimiques. Troisième Journée d'étude «Valorisation et Gestion Durable des Ressources Hydriques (VGDRH)», Université d'El-Oued. Algérie.

⇒ Communication internationales

- KHELIEL O., YUCEF.L., OUAKOUAK. A K., ACHOUR S. 2014. Elimination des nitrates des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif en poudre (CAP). Colloque International Hydrogéologie & Géothermie. 11-12 Novembre 2014. Université de Guelma.
- KHELIE O., YUCEF L., OUAKOUAK. AK, ACHOUR. S. 2016. Dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra (Algérie) par adsorption sur la bentonite brute et activée de Mostaganem. Cinquième Forum de l'eau, 21-23 Mars 2016, Mahdia, Tunisie.
- KHELIEL O., YUCEF.L., OUAKOUAK. A K., ACHOUR S. 2016. Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en grains pour la dénitrification des eaux souterraines. 2nd International Conference on Water Resources (ICWR) Exploitation and Valorization. 21-22 Novembre 2016. Université d'Ouargla.

⇒ Co-encadrement de mémoire de master

- KEBIEL K. 2016. Optimisation de l'élimination des nitrates des eaux souterraines par adsorption sur une bentonite calcique, mémoire de Master en Sciences de l'eau et de l'environnement, département de génie civil et d'hydraulique, Université de Biskra.
- HOUAM S.E. 2018. Elimination des nitrates des eaux souterraines par combinaison coagulation-floculation / adsorption, mémoire de Master en Hydraulique urbaine, département de génie civil et d'hydraulique, Université de Biskra.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- ABDELBAKI C., BOUKLI H. 2007. Etude du phénomène de dégradation des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen. *Revue des énergies renouvelables*, Volume 10, N°02, 257-263.
- ABDELOUAHAB C., AIT AMMAR H., OBRETENOV T.Z., GAID A. 1988. Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for North-Western Algeria. *Analysis*, Volume 16, 292-299.
- ADRIANO D.C. 1992. Biogeochemistry of trace metals. *Advances in trace substances research*. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, Etats-Unis, 513.
- AGHZAR N., BERDAI H., BELLOUTI A., SOUDI B. 2002. Pollution nitrique des eaux souterraines au Tadla (Maroc). *Revue des sciences de l'eau*, Volume 15, N°02, 459-492.
- AHMADI M., RAHMANI H., RAMAVANDI B., KAKAVANDI B. 2017. Removal of nitrate from aqueous solution using activated carbon modified with Fenton reagents. *Desalination and water treatment*, Volume 76, 265-275.
- AISSAOUI H. 2012. Effet des produits phytosanitaires et les engrais, sur l'abondance des métaux lourds (Cu^{2+} , Zn^{2+}) dans le sol et le végétal dans la région de Biskra. Mémoire de Magister en sciences agronomiques. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- AL-ASHEH S., AL-ZOUBI A., MALAS H. 2013. Removal of nitrate from JUST wastewater effluent: a case study. *Desalination and water treatment*, Volume 51, N°7-9, 1727-1734.
- ANDRIEUX P. 2010. Approche par synthèse minérale du système Al-Fe dans les smectites. Thèse de doctorat. Faculté des sciences fondamentales et appliquées, Université de Poitiers, France.
- ANDRIEUX P., PETIT S. 2010. Hydrothermal synthesis of dioctahedral smectites: The Al-Fe³⁺ chemical series Part I: Influence of experimental conditions. *Applied clay science*, Volume 48, N°1-2, 5-17.
- ANRH. 1996. Etude des grandes unités hydrogéologiques du Sahara Septentrional. Ministère des ressources en eau agence nationale des ressources hydrauliques direction régionale Sud-Ouargla.
- ARREGUI L., QUEMADA M. 2006. Drainage and nitrate leaching in a crop rotation under different N-fertilizer strategies: application of capacitance probes. *Plant soil*, Volume 288, N°01, 57-69.
- ASL M.K., HASANI A.H., NASERKHAKI E. 2016. Evaluation of nitrate removal from water using activated carbon and clinoptilolite by adsorption method. *Biosciences biotechnology research Asia*, Volume 13, N°02, 1045-1054.
- AVOM J. 1982. Préparation et étude physico-chimique de charbons de rafles de régimes de palmes. Thèse de doctorat. Faculté des sciences, Université de Yaoundé, Cameroun.

- BAALI F., ROUABHIA A., KHERICI N., DJABRI L., BOUCHAOU L., HANI A. 2007. Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (Nord-Est Algérien). *Estudios geológicos*, Volume 63, N°02, 127-133.
- BACCAR R., SARRA M., BOUZID J., FEKI M., BLANQUEZ P. 2012. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chemical engineering journal*, Volume 211, 310-317.
- BADRA A.S. 2010. Gestion optimisée des ressources en eau d'une nappe côtière. Application à la plaine d'Annaba (Nord-Est Algérien). Thèse de Doctorat en génie civil. Université Lille, France.
- BAGHERIFAM S., KOMARNENI S., LAKZIAN A., FOTOVAT A., KHORASANI R., HUANG W., MA J., HONG S., CANNON F.S., WANG Y. 2014. Highly selective removal of nitrate and perchlorate by organoclay. *Applied clay science*, Volume 95, 126-132.
- BANAS D., LATA J.C. 2006. Les nitrates. Université Paris-Sud ; Laboratoire d'écologie, systématique et évolution, 10.
- BANSAL R.C., DONNET J.B., STOECKLI F. 1988. Active carbon. Marcel Dekker, New York and Basel, 482.
- BEHNSEN J., RIEBE B. 2008. Anion selectivity of organobentonites. *Applied geochemistry*, Volume 23, N°09, 2746-2752.
- BEKELE W., FAYE G., FERNANDEZ N. 2014. Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay. *International journal of research in pharmacy and chemistry*, Volume 4, N°01, 192-201.
- BEN HAMOUDA B., KEMIHA M., AZZOUZ N. 2017. Elimination des nitrates contenus dans le lixiviat par adsorption sur un mélange bentonite-chaux et sur une bentonite activée thermiquement chimiquement sous irradiation micro-onde. *Journal of new sciences, Agriculture and biotechnology*, Volume CSIEA, N°24, 2776-2783.
- BENTAHAR Y. 2016. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en chimie. Université de Nice-Sophia Antipolis, France.
- BENTOUATI L., BOUZIDI A. 2011. Etude de la qualité des eaux souterraines de la wilaya Sétif. *Science Lib*, Volume 3, N°111207, 1-10.
- BESSON G., DRITS V.A. 1997. Refined relationships between chemical composition of dioctahedral fine-grained mica minerals and their infrared spectra within the OH stretching region. Part I: Identification of the OH stretching bands. *Clays and clay minerals*, Volume 45, N°02, 158-169.

- BETTAHAR N., BENAMAR A.A., KETTAB A., DOUAOUI A. 2009. Risque de pollution nitrate des zones semi-arides, cas de la vallée du moyen Cheliff occidental (Nord Algérien). *Revue des sciences de l'eau*, Volume 22, N°01, 69-78.
- BEVEN K., GERMANN P. 1982. Macropores and water flow in soils. *Water resources research*, Volume 18, N°05, 1311-1325.
- BHARDWAJ D., SHARMA M., SHARMA P., TOMAR R. 2012. Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer. *Journal of hazardous materials*, Volume 227-228, 292-300.
- BHATNAGAR A. 2012. *Application of Adsorbents for Water Pollution Control*. Bentham Science Publishers, 543.
- BHATNAGAR A., JI M., CHOI Y.H., JUNG W., LEE S.H., KIM S.J., LEE G., SUK H., KIMH S.J., MIN B., KIM S.H., JEON B.H., KANG J.W. 2008. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation science and technology*, Volume 43, N°04, 886-907.
- BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M. 2011. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical engineering journal*, Volume 168, N°02, 493-504
- BHATTACHARYYA K.G., GUPTA S.S. 2008. Sorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in colloid and interface science*, Volume 140, N°02, 114-131.
- BISHOP J.L., LANE M.D., DYAR M.D., BROWN A.J. 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay minerals*, Volume 43, N°01, 35-54.
- BOCK E., WAGNER M. 2006. Oxidation of inorganic nitrogen compounds as an energy source. *The prokaryotes*, Volume 2, 457-495.
- BODERGAT A.M., RIO M., IKEYA N. 1997. Tide versus eutrophication. Impact on ostracods populations structure of Mikawa Bay (Japan). *Revue de micropaléontologie*, Volume 40, N°01, 3-13.
- BOERS P.C.M. 1991. The influence of pH on phosphate release from lake sediments. *Water research*, Volume 25, N°03, 309-311.
- BONTON A. 2010. *Etude spatiotemporelle de la qualité de l'eau souterraine sur l'aire d'alimentation d'un captage municipal en milieu agricole*. Thèse de Doctorat en génie civil. Université Laval, Canada.
- BOOTH B., MITCHELL A. 2001. *Getting started with ArcGis*. Gis by ESRI. United States of America, 260.

- BOUABDELLAH O. 2014. Adsorption des nitrates par un matériau phylliteux : Traitement des eaux nitratées. Mémoire de Magister en hydraulique. Université Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie.
- BOUALLA N., BENAOUA H.H. 2011. Variabilité et répartition des nitrates dans les systèmes aquifères : Cas du bassin sebkha d'Oran. Science Lib, Volume 3, N°111106, 9.
- BOUALLA N., BENZIANE A. 2011. Etude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la Sebkha d'Oran. Afrique science, Volume 95, N°02, 56-73.
- BOUCHAHM N. 2011. Hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines algériennes du Sahara septentrional : Cas des nappes du complexe Terminal. Thèse de Doctorat en hydraulique. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- BOUCHAHM N., ACHOUR S. 2008. Hydrochimie des eaux souterraines de la région orientale du Sahara septentrional algérien. Identification d'un risque de fluorose endémique. La houille blanche, N°02, 76-82.
- BOUCHEMAL F. 2017. Diagnostic de la qualité des eaux souterraines et superficielles de la région de Biskra. Thèse de Doctorat en hydraulique. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- BOUCHEMAL F., ACHOUR S. 2015. Qualité physico-chimique et paramètres de pollution des eaux souterraines de la région de Biskra. LARHYSS journal, N°22, 197-212.
- BOUCHET A., MEUNIER A., SARDINI P. 2000, Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X. Bulletin du Centre de recherches Elf Exploration Production, c2000. Mémoire, Centres de Recherches Exploration - Production (Pau), France, Volume 23, 136.
- BOUDJADJA A., MESSAHEL M., PAUC H. 2003. Ressources hydriques en Algérie du Nord. Revue des sciences de l'eau, Volume 16, N°03, 285-304.
- BOUGUERRA NEJI S., TRABELSI M., FRIKHA M.H. 2009. Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. Journal de la société chimique de Tunisie, Volume 11, 191-203.
- BOUKERROUI A., SAID OUALI M. 2000. Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium : Evolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique. Annales de chimie science des matériaux, Volume 25, N°07, 583-590.
- BOUZID-LAGHA S., DJELITA B. 2012. Etude du phénomène d'eutrophisation dans le Barrage de Hammam Boughrara (Wilaya de Tlemcen, Algérie). Hydrological sciences journal, Volume 57, N°01, 186-201.
- BREMOND R., PERRODON C. 1979. Paramètres de la qualité des eaux. Ministère de l'environnement, Paris, France, 259.

- BREMOND R., VUICHARD R. 1973. Paramètres de la qualité des eaux, Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris, France, 179.
- BRINIS N. 2011. Caractérisation de la salinité d'un complexe aquifère en zone aride, cas de l'aquifère d'El-Outaya, région Nord-Ouest de Biskra. Algérie. Thèse de Doctorat en hydraulique. Université Mohamed Kheider, Biskra, Algérie.
- BRINIS N., BOUDOUKHA A. 2013. Qualité des eaux souterraines dans l'atlas saharien cas du bassin néogène d'El-Outaya (Sud algérien). Algerian journal of arid environment, Volume 3, N°01, 89-97.
- CAILLIERE S., HENIN S., RAUTUREAU M. 1982. Minéralogie des argiles, Tome 2 Classification et nomenclature. 2^{ème} Edition, Dunod. Paris, France, 189.
- CALVET R. 2003. Le sol propriétés et fonctions. Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques applications agronomiques et environnementales. Edition France agricole. Dunod. Paris, France. 511.
- CAMARGO J.A., ALONSO Á. 2006. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. Environment international, Volume 32, N°06, 831-849.
- CASARETT L., DOULL'S J. 1986. Toxicology: The basic science of poisons. 3rd Edition, Macmillan publishing company, 974.
- CASELLAS M., DAGOT C., BAUDI M. 2002. Stratégie d'élimination de l'azote d'un effluent urbain dans un réacteur discontinu séquentiel (SBR). Revues des sciences de l'eau, Volume 15, N°04, 749-765.
- CASES J.M., VILLIERAS F. 1992. Thermodynamic model of ionic and non-ionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces. Langmuir, Volume 8, N°05, 1251-1264.
- CASTELLO D.L., RODENS M.A.L., AMOROS D.C., SOLANO A.L. 2001. Preparation of activated carbons from Spanish anthracite: I. Activation by KOH. Carbon, Volume 39, N°05, 741-749.
- CASTILLA C. M. 2004. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. Carbon, Volume 42, 83-94.
- CE. 2003. Directive 2003/40/CE de la commission du 16 Mai 2003, Publication des communautés européennes, Luxembourg.
- CENGELÖGLU Y., TOR A., ERSOZ M., ARSLAN G. 2006. Removal of nitrate from aqueous solution by using Red Mud. Separation and purification technology, Volume 51, N°03, 374-378.
- CHEKROUD H. 2007. Etude de la pollution des eaux de la plaine de Telezza due aux activités agricoles et commerciales. Mémoire de Magister en chimie. Université du 20 Août 1955, Skikda, Algérie.

- CHIANG C, SOUDI B., MORENO A. 1983. Soil nitrogen mineralization and nitrification under Moroccan conditions. Proceedings of the 17th colloquium of the international Potash institute, Rabat/Marrakesh, Morocco, 129-139.
- CHITOUR C.E. 1992. Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires, Alger, Algérie, 464.
- CHITRAKAR R., TEZUKA S., SONODA A., SAKANE K., OOI K., HIROTSU T. 2005. Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layered double hydroxides. Journal of colloid and interface science, Volume 290, N°01, 45-51.
- CHO D.W., CHON C.M., KIM Y., JEON B.H., SCHWARTZ F.W., LEE E.S., SONG H. 2011. Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon. Chemical engineering journal, Volume 175, 298-305.
- CLAUER N., CHAUDHURI S. 1995. Clays in crustal environments: Isotope Dating and Tracing Berlin, Heidelberg and New York. Springer-Verlag, 359.
- COUSIN S. 1980. Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation-décantation. Thèse de Doctorat. Université Paris V, France.
- CREUZE DES CHATELLIERS M.C., POINSART J.P.B. 1994. Geomorphology of alluvial groundwater ecosystems. In groundwater ecology. Edition J. Gibert, D.L. Danielopol, and J.A. Stanford. Academic press, San Diego, Etats-Unis, 157-185.
- DABROWSKI A., PODKOSCIELNY P., HUBICKI Z., BARCZAK M. 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. Chemosphere, Volume 58, N°08, 1049-1070.
- DAVIDSSON T.E., LEONARDSON L.G. 1996. Effects of nitrate and organic carbon additions on denitrification in two artificially flooded soils. Ecological engineering, Volume 7, N°02, 139-149.
- DE MARSILY G. 2003. La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Assemblée nationale N°705, Sénat N°215, Tome 1, 195.
- DEGREMONT. 2005. Mémento technique de l'eau, Tome 1-2. Edition Lavoisier, Paris, France, 2503.
- DEMIRAL H., GUNDUZOGLU G. 2010. Removal of nitrate from aqueous solution by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. Bioresource Technology, Volume 101, N°06, 1675-1680.
- 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, Volume 637, 188-196.

- DESJARDINS R. 1997. Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition de l'école polytechnique de Montréal, Québec, Canada, 304.
- DESVIGNES P., BODET J.M. 2000. La fertilisation du maïs fourrage dans les exploitations. Fourrages, Volume 163, 275-281.
- DEWES T. 1995. Nitrogen losses from manure heaps. Nitrogen leaching in ecological agriculture, Volume 11, N°1-4, 309-317.
- DIB I. 2010. L'impact de l'activité agricole et urbaine sur la qualité des eaux souterraines de la plaine de Gadaine-Ain Yaghout (Est Algérien). Mémoire de Magister en hydraulique. Université El-Hadj Lakhdar, Batna, Algérie.
- DJABRI L. 1996. Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la Seybouse, Origines géologiques, industrielles, agricoles et urbaines. Thèse de Doctorat en Hydrogéologie. Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
- DJABRI L., FERRAH Y., BOUHSINA S., CAZIER F., HANI A., DJABRI Y., PULIDO BOSCH A., SAMEH H. 2012. Etats de la qualité des eaux en Algérie : Cas des cours d'eau en région méditerranéenne (Kebir Est, Seybouse et Medjerda), (Extrême Est Algérien). XII^{ème} Journées Nationales Génie Côtier-Génie Civil Cherbourg, 12-14.
- DROUICHE A., REZEG A., BOUGHERIRA N., HAMZAOUI W., DJABRI L. 2011. Mise en évidence d'une pollution des eaux par les nitrates au niveau de la nappe du Miopliocène d'El-Ghrous (Biskra), 1^{er} Séminaire international d'étude sur l'agriculture biologique et développement durable. Les 13 et 14 Février, Oran, Algérie.
- DUBININ M.M. 1966. Chemistry and physics of carbon. P. L. Walker Jr, Edition Marcel Dekker Inc, New York, Volume 16, 51.
- EDELINE F. 1992. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. Lavoisier Technique et documentation. Paris, France, 282.
- ELABED A. 2007. Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique. Thèse de Doctorat en chimie. Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Maroc.
- EL-BLIDI S., FEKHAOUI M. 2003. Hydrologie et dynamique marégraphique de l'estuaire du Sebou (Gharb, Maroc). Bulletin de l'institut scientifique. Rabat, Maroc. Sciences de la vie, N°25, 57-65.
- EL-HENDAWY A. A. 2003. Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. Carbon, Volume 41, 713-722.
- EL-OUARDI M., QOURZAL S., ALAHIANE S., ASSABBANE A., DOUCH J. 2015. Effective removal of nitrates ions from aqueous solution using new clay as potential low-cost adsorbent. Journal of encapsulation and adsorption sciences, Volume 5, N°04, 178-190.

- ENOF. 2004. Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia et de Mostaghanem. Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie.
- ES-SALHI M.A. 2007. Contrôle de la contamination et de l'eutrophisation des lacs dans une approche par bassin versant : Cas de la Baie Missisquoi lac Champlain Montérégie, 3^{ème} Colloque étudiant de L'IHQEDS, Québec, 142.
- ETTLILI N. 2008. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de Doctorat en génie des procédés et des produits. Institut National Polytechnique de Lorraine, France.
- EZZAOUAQ M. 1991. Caractérisation hydrodynamique, physico-chimique et bactériologique des eaux superficielles de l'estuaire du Bouregreg (Maroc) soumis aux rejets des villes de Rabat-Salé. Thèse de doctorat. Faculté des sciences, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- EVERETT D.H. 1977. The effect of adsorption on the interaction between solid particles. *Colloid and surface science*, 419-425.
- FERAY C. 2000. Nitrification en sédiment d'eau douce, incidence de rejets de station d'épuration sur la dynamique de communautés nitrifiantes. Thèse de Doctorat en écologie microbienne. Université Claude Bernard-Lyon, Lyon, France.
- FIALIPS C.I., PETIT S., DECARREAU A., BEAUFORT D. 2000. Influence of synthesis pH on kaolinite "crystallinity" and surface properties. *Clays and clay minerals*, Volume 48, N°02, 173-184.
- FINLAYSON-PITTS B.J., PITTS J.N. 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications*, Academic Press, San Diego California, United States, 996.
- GAMMOUDI S., FRINI-SRASRA N., GONCALVES M.A., EZZEDINE S. 2011. Acid-base and adsorptive properties of Tunisian smectite. *Desalination and water treatment*, Volume 26, N°1-3, 266-278.
- GAMMOUDI S., FRINI-SRASRA N., SRASRA E. 2012. Nitrate sorption by organo smectites. *Engineering geology*, Volume 124, 119-129.
- GAURY F. 1992. Systèmes de cultures et teneurs en nitrates des eaux souterraines. Mémoire de Docteur-Ingénieur. ENSA Rennes, France.
- GIRGIS B., YUNIS S., SOLIMAN A.M. 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials letters*, Volume 57, N°01, 164-172.
- GOUAIDIA L. 2008. Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en zone semi aride, cas de la nappe de Meskiana Nord-Est Algérien. Thèse de Doctorat en hydrogéologie. Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.

- GRIMM A., ZANZI R., BJÖRNBOM E., CUKIERMAN A.L. 2008. Comparison of different types of biomasses for copper biosorption. *Bioresource technology*, Volume 99, N°07, 2559-2565.
- GRUNBERGER D. 1995. Etude expérimentale de l'évolution des microstructures et des propriétés physiques et mécaniques des argiles au cours de la compaction. Thèse de doctorat. Physique et chimie de la Terre. Université de Montpellier II, France.
- GUERGAZI S, ACHOUR S. 2005. Caractéristiques physico-chimiques des eaux d'alimentation de la ville de Biskra, pratique de la chloration. *LARHYSS journal*, N°04, 119-127.
- GUILLAUME J. 2008. Influence des activités agricoles sur la pollution nitrique des eaux souterraines. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, France.
- GUPTA V.K., CARROTT P.J.M., RIBEIRO CARROTT M.M.L., SUHAS. 2009. Low-cost adsorbents: growing approach to wastewater treatment-a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, Volume 39, N°10, 783-842.
- HAMOUDI S., BELKACEMI K. 2013. Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically-functionalized silica materials: Kinetic modeling. *Fuel*, Volume 110, 107-113.
- HARDY R., TUCKER M. 1988. X-Ray powder diffraction of sediments. In TUCKER .M. Edition *Techniques in sedimentology*. Blackwell scientific publications. Oxford, 394.
- HARKAT S., ARABI M., TALEB S. 2011. Impacts des activités anthropiques sur l'érosion hydrique et la pollution de l'eau de surface dans le bassin versant du Cheliff, Algérie. *Revue scientifique et Technique, LJEE N°19*, 56-75.
- HARRAT N., ACHOUR S. 2010. Pollution physico-chimique des eaux de barrage de la région d'El-Tarf. Impact sur la chloration. *LARHYSS Journal*, N°08, 47-54.
- HASHEMIAN S., SALARI K., HAMILA H., ATASHI YAZDI Z. 2013. Removal of azo dyes (violet B and violet 5R) from aqueous solution using new activated carbon developed from orange peel. *Journal of chemistry*, Volume 2013, 1-11.
- HELMAOUI M., HACHMAOUI C., HAZZAB A., GHENAIM A., TERFOUS A. 2013. Assessment of water pollution in the semi-arid region: Case watershed Wadi Saida (North-West of Algeria). *Desalination and water treatment*, Volume 52, N°31-33, 1-14.
- HISCOCK K.M., LLOYD J.W., LERNER D.N. 1991. Review of natural and artificial denitrification of groundwater. *Water research*, Volume 25, N°09, 1099-1111.
- HO Y.S., MCKAY G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes *Process. Biochemistry*, Volume 34, N°05, 451-465.
- HOUMED G.A. 2009. Hydrogéologie des milieux volcaniques sous climat aride. Caractérisation sur site expérimental et modélisation numérique de l'aquifère basaltique de Djibouti (corne de l'Afrique). Thèse de Doctorat en hydrogéologie. Université de Poitiers, France.

- HOWARTH R.W., SHARPLEY A., WALKER D. 2002. Sources of Nutrient Pollution to Coastal Waters in the United States: Implications for Achieving Coastal Water Quality Goals. *Estuaries*, Volume 25, N°04, 656-676.
- INERIS. 2005. Les engrais solides à base de nitrate d'ammonium, Version 5, N° 65281, 25.
- JÄECKLI H. 1970. Critères de classification des ressources des eaux souterraines. *Eclogae geologicae helvetiae*, Volume 63, N°02, 389-434.
- JORA. 2011. La qualité de l'eau de consommation humaine. Décret exécutif N°11-125 du 17 Rabie Ethani 1432. Imprimerie Officielle. Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- JUANG R.S., WU F.C., TSENG R.L. 2000. Mechanism of adsorption of dyes and phenols from water using activated carbons prepared from plum kernels. *Journal of colloid interface*, Volume 227, N°02, 437-444.
- KANIA N. 2010. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. Thèse de Doctorat en chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois. France.
- KHAN M.A., AHN Y.T., KUMAR M., LEE W., MIN B., KIM G., CHO D.W., PARK W.B., JEON B.H. 2011. Adsorption studies for the removal of nitrate using modified lignite granular activated carbon. *Separation science and technology*, Volume 46, N°16, 2575-2584.
- KHEDIDJA A., BOUDOUKHA A. 2013. Risk assessment of agricultural pollution on groundwater quality in the high valley of Tadjenanet: Chelghoum Laid (Eastern Algeria). *Desalination and water treatment*, Volume 51, N°1-3, 292-301.
- KHELIEL O. 2014. Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines. Mémoire de Magister en hydraulique. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- KHELIEL O., OUKOUAK A.K., YUCEF L., ACHOUR S. 2015. Dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. *LARHYSS journal*, N°21, 181-190.
- KHELIEL O., YUCEF L., ACHOUR S. 2017. Les nitrates dans les eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) et possibilités de traitement. *LARHYSS journal*, N°30, 349-360.
- KHELIEL O., YUCEF L., ACHOUR S. 2018. Qualité des eaux souterraines de la nappe Miopliocène de la commune de Biskra ; Risque de la pollution par les nitrates. *Courrier du Savoir*, N°25, 135-142.
- KHELIEL O., YUCEF L., OUKOUAK A.K., ACHOUR S. 2016. Dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra (Algérie) par adsorption sur la bentonite brute et activée de Mostaganem. Cinquième Forum de l'eau, Mahdia, Tunisie.

- KHENIFI A. 2002. Etude de la fixation d'un colorant industriel jaune supranol 4GL sur argile pontée au chrome. Mémoire de Magister en chimie. Université des sciences et de la technologie d'Oran, Alger.
- KNOWLES R. 1982. Denitrification. *Microbiological reviews*, Volume 46, N°01, 43-70.
- KRAEHENBUEHL F., STOECKLI H.F., ADDOUN A., EHRBURGER P., DONNET J.B. 1986. The use of immersion calorimetry in the determination of micropore distribution of carbons in the course of activation. *Carbon*, Volume 24, N°04, 483-488.
- KRAEPIEL A.M.L., KELLER K., MOREL F.M.M. 1999. A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of colloid and interface science*, Volume 210, N°01, 43-54.
- KÜHNEL R.A. 1996. Tonminerale und tone. Struktur, eigenschaften, anwendung and einsatz in industrie und umwelt: K. Jasmund and G. Lagaly (Editors). Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1993, Volume 10, N°05, 411-412.
- KUMAR P., SUDHA S., CHAND S., SRIVASTAVA V.C. 2010. Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon. *Separation science and technology*, Volume 45, N°10, 1463-1470.
- LAGERGREN S. 1898. Zur théorie de l'adsorption dite Geloster Stoffe. *Académie royale suédoise des sciences*, Volume 24, N°04, 1-39.
- LAURETTE S. 2004. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O⁻ et N glycosylation application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides en sciences appliquées. Thèse de doctorat. Université de Limoge, France.
- LE CLOIREC P. 1985. Etude des interactions soluté-charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques. Thèse de Doctorat en chimie appliquée. Université de Rennes, France.
- LECLERC H., GAILLARD J.L., SIMONET M. 1994. *Microbiologie générale : la bactérie et le monde bactérien*, DOIN éditeurs, France, 535.
- LEE Y.C., KIM E.J., SHIN H.J., CHOI M., YANG J.W. 2012. Removal of F⁻, NO₃⁻, and PO₄³⁻ ions from aqueous solution by aminoclays. *Journal of industrial and engineering chemistry*, Volume 18, N°03, 871-875.
- LEVALLOIS P., PHANEUF D. 1994. La contamination de l'eau potable par les nitrates : Analyse des risques à la santé. *Revue canadienne de santé publique*, Volume 85, N°03, 192-196.
- LINARES-SOLANO A., ALMELA-ALARCON M., SALINAS-MARTINEZ DE LECEA C., MUÑOZ-GUILLENA M.J., ILLAN-GOMEZ M.J. 1990. Induced porosity in activated carbon by catalytic activation. Preprints IUPAC Symp. On characterization of porous solids (COPS-II), Alicante, 87-89.

- LIU L., JI M., WANG F. 2018. Adsorption of nitrate onto ZnCl₂-modified coconut granular activated carbon: kinetics, characteristics, and adsorption dynamics. *Advances in materials science and engineering*, Volume 2018, N°1939032, 1-12.
- LIU Z., ZHAO Y., COLIN C., SIRINGAN F.P., WU Q. 2009. Chemical weathering in Luzon, Philippines from clay mineralogy and major-element geochemistry of river sediments. *Applied geochemistry*, Volume 24, N°11, 2195-2205.
- LOGANATHAN P, VIGNESWARAN S, KANDASAMY J. 2013. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents-A review. *Journal of environmental management*, Volume 131, 363-374.
- LYUBCHIK S.I., LYUBCHIK A.I., GLUSHKO O.L., TIKHANOVA L.P., VITAL J., FONSECA I.M., LYUBCHIK S.B. 2004. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on activated carbons from co-mingled wastes. *Colloids and surfaces A, Physicochemical engineering aspects*, Volume 242, N°1-3, 151-158.
- MADEJOVA J., ARVAIOVA B., KOMADEL P. 1999. FTIR spectroscopic characterization of thermally treated Cu²⁺, Cd²⁺, and Li⁺ montmorillonites. *Spectrochimica acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, Volume 55, N°12, 2467-2476.
- MALLEM S.E. 2011. Ressources en eau et ses utilisations à daïra de Tolga (wilaya de Biskra). Mémoire de Magister en aménagement des milieux physiques (Eaux et Aménagement). Université Mentouri, Constantine, Algérie.
- MAMANE O.S., ZANGUINA A., DAOU I., NATATOU I. 2016. Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de *Balanites Eagyptiaca* et de *Zizyphus Mauritiana*. *Journal de la société Ouest-africaine de chimie*, Volume 41, 59-67.
- MAMOUNI B. 1979. Pontage mixte de l'argile montmorillonitique par les hydroxydes d'aluminium et de cuivre. Mémoire de Magister en chimie appliquée. Université de Boumerdés, Algérie.
- MANOLE CREANGA C. 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse, France.
- MARZOUGUI Z. 2016. Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Thèse de Doctorat en chimie. Université Claude Bernard Lyon 1, France.
- MASEL R.I. 1996. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York: Wiley Interscience, Etats-Unis, 818.
- MASSCHELEIN W.J. 1992. Unit processes in drinking water treatment. *Environmental Science and Pollution*. CRC Press, 646.

- MATTHESS G. 1994. The quality of groundwater (in German). Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, Volume 2, 499.
- MATTSON J.S., MARK H.B. 1971. Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, New York, Volume 7, 64-68.
- MCKAY G., OTTERBURN M.S., AGA J.A. 1985. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs equilibrium and rate studies. Water, air, soil pollution, Volume 24, N°02, 307-322.
- MEKAOUI M. 2001. Etude de l'adsorption de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat en chimie. Faculté des sciences, Université Mohammed V, Rabat, Maroc.
- MEMOTEC. 2006. L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable. GLS, N°07, 2.
- MENA-DURAN C.J., SUN KOU M.R., LOPEZ T., AZAMAR-BARRIOS J.A., AGUILAR D.H., DOMINGUEZ M.I., ODRIUZOLA J.A., QUINTANA P. 2007. Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation. Applied surface science, Volume 253, N°13, 5762-5766.
- MENESGUEN A. 2003. Les "marées vertes" en Bretagne, la responsabilité du nitrate. Ifremer direction de l'environnement et de l'aménagement littoral, centre de Brest, 12.
- MIGON C., CO PIN-MONTEGUT G., ELEGANT L., MORELLI J. 1989. Etude de l'apport atmosphérique en sels nutritifs au milieu côtier méditerranéen et implications biogéochimiques. Oceanologica acta, Volume 12, N°2, 187-192.
- MIQUEL G., REVOL H., BIRRAUX C. 2003. La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Assemblée nationale N°705, Sénat N°215, 195.
- MISHRA P.C., PATEL R.K. 2009. Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium. Journal of environmental management, Volume 90, N°1, 519-522.
- MOHSENIPOUR M., SHAHID S., EBRAHIMI K. 2015. Nitrate adsorption on clay kaolin: Batch tests. Journal of chemistry, Volume 2015, 1-7.
- MOHSENIPOUR M., SHAHID S., EBRAHIMI K., ALAMGIR M. 2014. Efficiency of different organic surfactants on nitrate adsorption in water. Asian journal of chemistry, Volume 26, N°23, 7877-7880.
- MOORE D.M., REYNOLDS R.C. 1997. X-Ray Diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd Edition. Oxford University Press, 378.
- MORETTE A. 1964. Précis d'hydrobiologie. Masson, Paris, France, Volume 1, 532.
- MORIN S. 2008. Analyse de la composition isotopique de l'ion nitrate dans la basse atmosphère polaire et marine. Thèse de Doctorat en sciences et techniques de l'environnement. Université Paris Est, France.

- MOȘNEAG S.C., POPESCU V., DINESCU A., BORODI G. 2013. Utilization of granular activated carbon adsorber for nitrates removal from groundwater of the Cluj region. *Journal of environmental science and health, Part A: Toxic/Hazardous substances and environmental engineering*, Volume 48, N°08, 918-924.
- N'DIAYE A.N., KHADIJETTOUMINT M.S., MOHAMED OULDSID' AHMED O.K. 2013. Contribution à l'étude de l'évolution spatio-temporelle de la qualité physico-chimique de l'eau de la rive droite du fleuve, Sénégal. *LARHYSS journal*, N°12, 71-83.
- NAIB N. 2007. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d'olive. Modélisation par les plans d'expériences. Mémoire de Magister en chimie. Université de Boumerdés, Algérie.
- NAMASIVAYAM C., SANGEETHA D. 2006. Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of hazardous materials*, Volume B135, 449-452.
- NGUETNKAM J.P., KAMGA R., VILLIERAS F., EKODECK G.E., RAZAFITIANAMAHARAVO A., YVON J. 2005. Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces. *Journal of colloid and interface science*, Volume 289, N°01, 15-104.
- NOUAYTI N., KHATTACH D., HILALI M. 2015. Evaluation de la qualité physico-chimique des eaux souterraines des nappes du Jurassique du haut bassin de Ziz (Haut Atlas central, Maroc). *Journal of materials and environmental science*, Volume 6, N°04, 1068-1081.
- NUNELL G.V., FERNANDEZ M.E., BONELLI P.R., CUKIERMAN A.L. 2012. Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. *Biomass and bioenergy*, Volume 44, 87-95.
- OLUYOMI A.O., PAUL V.S., JEFFERY T.D. 2008. Natural and synthetic receptors for nitrate anion. *Supramolecular chemistry*, Volume 20, N°1-2, 169-190.
- OMS. 2004. Guidelines for drinking-water quality. 3rd Edition, Volume 1, Recommendation, Geneva, Suisse.
- OMS. 2006. Directives de qualité pour l'eau de boisson. 3^{ème} Edition, Recommandation. Genève, Suisse, 78.
- ORS. 2007. Les nitrates. Tableau de bord santé-environnement, Région Rhône-Alpes, France, 16.
- OTOWA T., NOJIMA Y., MIYAZAKI T. 1997. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon*, Volume 35, N°09, 1315-1319.

- OUAKOUEK A.K. 2017. Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de Doctorat en hydraulique. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- OUHMIDOU M., CHAHLAOUI A., KHARROUBI A., CHAHBOUNE M. 2015. Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux du barrage Hassan Addakhil d'Errachidia (Maroc). Journal of materials and environmental science, Volume 6, N°06, 1663-1671.
- ÖZCAN A., SHAHIN M., ÖZCAN A.S. 2005. Adsorption of nitrate ions onto sepiolite and surfactant-modified sepiolite. Adsorption science and technology, Volume 23, N°04, 323-333.
- ÖZTÜRK N., BEKTAS T.E. 2004. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. Journal of hazardous materials, Volume 112, N°1-2, 155-162.
- PANG Y., KURELLA S., VOISSET C., SAMANTA D., BANERJEE D., SCHABE A., DAS GUPTA C., GALONS H., BLONDEL M., SANYAL S. 2013. The antiprion compound 6-aminophenanthridine inhibits the protein folding activity of the ribosome by direct competition. Biological chemistry, Volume 288, N°26, 19081-19089.
- PAUL A., MOUSSA I., PAYRE V., PROBST A., PROBST J.L. 2015. Flood survey of nitrate behavior using nitrogen isotope tracing in the critical zone of a French agricultural catchment. Comptes rendus géoscience, Volume 347, N°7-8, 328-337.
- PELEKANI C., SNOEYINK V.L. 2000. Competitive adsorption between atrazine and methyleneblue on activated carbon: The importance of pore size distribution. Carbon, Volume 38, N°14, 1423-1436.
- PESSON P., LEYNAUD G. 1976. La Pollution des eaux continentales : Incidences sur les biocénoses aquatiques (Géobiologie, écologie, aménagement). Gauthier-Villars. Paris, France, 285.
- PETIT S., DECARREAU A., RIGHI D. 2003. Utilisation de dépôts d'argile sur lame de verre pour leur étude en spectroscopie infrarouge. Comptes rendus géoscience, Volume 335, N°09, 737-741.
- PROSSER J.I. 1989. Autotrophic nitrification in bacteria. Advances in microbial physiology, Volume 30, 125-181.
- PUSHPALETHA P., RUGMINI S., LALITHAMBIKA M. 2005. Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts. Applied clay science, Volume 30, N°3-4, 141-153.
- QUENEAU P., HUBERT J. 2009. Place des eaux minérales dans l'alimentation. Rapport de l'académie national de médecine. Société française de l'hydrologie et climatologie médicale. France, 175-220.

- RAJESHWARISIVARA J., SUBBURAM V. 2002. Activated parthenium carbon as an adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution. *Bioresource technology*, Volume 85, N°02, 205-206.
- RAMADE F. 1998. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience international, Paris, France, 786.
- RATEL M.O. 1992. Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique du fond national pour le développement des adductions d'eau. Office international de l'eau. Limoge, France, 61.
- REJSEK F. 2002. Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, Collection biologie technique, Série Sciences et techniques de l'environnement. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine, France, N°1254-731X, 360.
- REMENIERAS G. 1999. L'hydrologie de l'ingénieur, Collection de la division recherche et développement d'électricité de France, Editions EYROLLES, Paris, France, 456.
- REMINI B. 2010. La problématique de l'eau en Algérie. *LARHYSS Journal*, N°08, 27-46.
- REZAAE A., GODINI H., DEHESTANI S., KHAVANIN A. 2008. Application of impregnated almond shell activated carbon by Zinc and Zinc sulfate for nitrate removal from water. *Iranian journal of environmental health science and engineering*, Volume 5, N°02, 125-130.
- RHODES C.N., BROWN D.R. 1994. Rapid determination of the cationic exchange capacity of clay using Co (II). *Clay miner*, Volume 29, N°05, 799-801.
- RITZ M., VACULÍKOVÁ L., PLEVOVA E. 2010. Identification of clay minerals by infrared spectroscopy and discriminant analysis. *Applied spectroscopy*, Volume 64, N°12, 1379-1387.
- ROBERT L. 1989. Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, 2730-2731.
- RODIER J., LEGUBE B., MERLET N et COLL. 2009. L'analyse de l'eau, 9^{ème} Edition, Dunod, Paris, France, 1600.
- ROUQUEROL F., LUCIANI L., LLEWELLYN P., DENOYEL R., ROUQUEROL J. 2003. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur*, 1050.
- RUSSELL J.D., FRASER A.R. 1994. Infrared Methods. Wilson M.J, Edition. *Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*. Chapman and Hall, London, 11-67.
- SAADI Z., MASLOUHI A. 2003. Modeling nitrogen dynamics in the unsaturated soils for evaluating the nitrate contamination of the M'nasra groundwater. *Advances in environmental research*, Volume 7, N°04, 803-823.
- SANTE CANADA. 1992. Le nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, 1-9.

- SAPEK A. 1997. The effects of agriculture on water quality: A Polish perspective, Baltic Basin Agriculture and environment series, Ames: Center for agricultural and rural development. Report 97-BB, Volume 6, 1-22.
- SCHOELLER H. 1961. Les eaux souterraines. Hydrologie dynamique et chimique, recherche, exploitation et évaluation des ressources. Masson et Cie. Paris, France, 643.
- SEDRATI N. 2011. Origines et caractéristiques physico-chimiques des eaux de la wilaya de Biskra Sud-Est algérien. Thèse de Doctorat en hydrogéologie. Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie.
- SEDRATI N., CHAIB W., BOUCHAHM N., DJABRI L. 2011. Les fluctuations piézométriques affectées la nappe du complexe terminal de la région de Biskra, Sud Est algérien. 1^{er} Séminaire International sur la Ressource en eau au Sahara : Evaluation, Economie et Protection, le 19 et 20 Janvier 2011. Ouargla.
- SEI J. 1998. Etude de matériaux de dimensionalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire. Thèse de Doctorat en chimie des matériaux. Université de Montpellier II, France.
- SELIEM M.K., KOMARNENI S., BYRNE T., CANNON F.S, SHAHIEN M.G., KHALIL A.A., ABD EL-GAID I.M. 2013. Removal of nitrate by synthetic organosilicas and organoclay: Kinetic and isotherm studies. Separation and purification technology, Volume 110, 181-187.
- SEQ-EAU. 2003. Système d'évaluation de la qualité de l'eau des cours d'eau (SEQ-Eau), Grilles d'évaluation version 2. Maroc.
- SIMLER R. 2014. Manuel d'utilisation de diagrammes. Laboratoire d'hydrogéologie d'Avignon. France, 42.
- SLASLI M. A. 2002. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat en chimie. Université de Neuchâtel, France.
- SLEJKO E.L., Dekker M. 1985. Adsorption technology; a step by step approach to process evaluation and application. M. Dekker, New York, Etats-Unis, Chapter 2, 37.
- SPOSITO G. 1984. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, England, 277.
- SPOSITO G. 1989. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. Chimia, Volume 43, 169-176.
- STOECKLI F., LAVANCHY A., HUGI-CLEARY D. 1998. Dubinin's theory: A versatile tool in adsorption science. Fundamentals of adsorption, Volume 6, 75-80.
- SUN L.M., MEUNIER F. 2003. Adsorption Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, Volume 2, 1-20.
- TABOUCHE N., ACHOUR S. 2004. Etude de la qualité des eaux souterraines de la région orientale du Sahara septentrional algérien. LARHYSS journal, N°03, 99-113.

- TARDAT-HENRY M., BEAUDRY J.P. 1984. Chimie des eaux. LE griffon d'argile INC, Canada, 340.
- TISDALE S.L., NELSON W.L., BEATON J.D. 1985. Soil fertility and fertilizers. 4th Edition, Macmillan publishing company, New York, 188-239.
- TRACHI M., BOURFIS N., BENAMARA S., GOUGAM H. 2014. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande amère. Biotechnologie, agronomie, société et environnement, Volume 18, N°04, 492-502.
- TRAVI Y. 1993. Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrogéologie et Hydrogéochemie du fluor dans les eaux souterraines. Sciences géologiques, Mémoire N°95.
- TRUCHE C. 2010. Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain. Thèse de Doctorat en minéralogie (spectroscopie infrarouge). Université Paul Sabatier-Toulouse III, France.
- UNEP. 1995. Evaluation de l'état de l'eutrophisation en mer Méditerranée. UNEP(OCA)/MED WG.89/Inf.5, Première version, 225.
- USEPA. 1991. National primary drinking water regulations; Final rule, in federal register Part II (40 CFR Parts 141, 142 and 143, January 1991), 3526-3597.
- VAN DER HOEK K.W. 1998. Nitrogen efficiency in global animal production. Environmental pollution, Volume 102, N°01, 127-132.
- WADHAWA P.N., MATVIYA M.T., KOVACIC L.S., FARMER W.R., PINKER. L.B. 1997. An activated carbon treated by carbondioxide for the stabilization of treated water pH and the control of aluminum in the treated water. Demande de brevet d'invention international publication N°1997/029045.
- WAKIM J. 2005. Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure des Mines de Paris, France.
- WALKER R. 1990. Nitrates, nitrites and N-Nitroso compounds: A review of the occurrence in food and diet and the toxicological implications. Food additives and contaminants, Volume 7, N°06, 717-768.
- WALTON G. 1951. Survey of literature relating to infant methemoglobinemia due to nitrate contaminated water. American journal of public health, Volume 41, Part 1, N°08, 986-996.
- WAN D., LIU H., LIU R., QU J., LI S., ZHANG J. 2012. Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio. Chemical engineering journal, Volume 195-196, 241-247.
- WANG Y., GAO B., YUE W., YUE Q. 2007. Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, Volume 308, N°1-3, 31, 1-5.

- WEBER W.J., MORRIS J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. Journal of the sanitary engineering division, Volume 89, N°02, 31-60.
- WHO. 1987. Global pollution and health results of related environmental monitoring. Global environment monitoring system, WHO, UNEP. Geneva, Suisse.
- WU F., TSENG R., HU C. 2005. Microporous and mesoporous materials. Carbon, Volume 80, 95-106.
- YACOUBI-KHEBIZA M. 1996. Biocénoses aquatiques interstitielles des vallées du Haut-Atlas de Marrakech, Micro-distribution, dynamique de répartition, écologie et biogéographie. Thèse Doctorat. Université de Marrakech, Maroc.
- YAVUZ R., AKYILDIZ H., KARATEPE N., ÇETINKAYA E. 2010. Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H₃PO₄. Fuel processing technology, Volume 91, N°01, 80-87.
- YUCEF L. 2006. Elimination de polluants minéraux des eaux par des procédés physico-chimiques de précipitation et d'adsorption. Thèse de Doctorat en hydraulique. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie.
- YUCEF L., ACHOUR S. 2001. Défluoruration des eaux souterraines du Sud algérien par la chaux et le sulfate d'aluminium. Courrier du Savoir, N°01, 65-71.
- YUCEF L., OUAOUAK A., ACHOUR S. 2013. Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif. 4th International congress water, waste and environment (EDE4), Agadir, Morocco.
- ZARROUKI M. 1990. Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de Doctorat en génie des procédés. Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne. France.
- ZETTAM A. 2018. Transfert des nitrates du bassin versant de la Tafna (Nord-Ouest de l'Algérie) vers la mer Méditerranée. Approche couplant mesures, modélisation et changement d'échelle vers les grands bassins versants Nord africains. Thèse de doctorat en écologie fonctionnelle. Université de Toulouse, France.
- ZHANG Y., SONG X.L., HUANG S.T., GENG B.Y., CHANG C.H, SUNG I.Y. 2013. Adsorption of nitrate ions onto activated carbon prepared from rice husk by NaOH activation. Desalination and water treatment, Volume 52, N°25-27, 1-7.
- ZINE B. 2010. La remontée des eaux souterraines en surface, mécanisme et l'impact sur l'environnement (cas d'Oued Souf). Mémoire de Magister en hydraulique. Université El Hadj Lakhdar, Batna, Algérie.