

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider –Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie civil et d'Hydraulique  
Référence : ...../2024



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الهندسة المدنية و الري  
المرجع : ...../2024

## Mémoire de Master

Filière : Hydraulique

Spécialité : Hydraulique Urbaine

Thème

**Application de l'adsorption dans l'élimination des nitrates  
présents dans les eaux usées urbaines avec un bioadsorbant  
activé**

Nom et Prénom de l'étudiant :

Aboumhammed Safia

Encadreur : Pr. SEGHAIRI Nora

Co- Encadreur: DJEZZAR Rima

Promotion: Juin 2024

## **REMERCIEMENTS**

*Tout d'abord, je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la capacité et la volonté d'accomplir ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au **Pr. SEGHAIRI NORA** pour avoir accepté de m'encadrer dans cette étude. pour sa disponibilité, sa confiance et les conseils qu'elle m'a généreusement prodigués.*

*Je remercie vivement la doctorante (Co- Encadreur) : **Djezzar Rima** pour son aide, ses conseils et son temps, ses efforts pour réaliser ce travail.*

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

*Je remercie le responsable de **laboratoire d'hydraulique Khelifa Amine**, qui ma apporté toute son aide pour mener à bien ce mémoire.*

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

**ABOUMHAMMED SAFIA**

## **DÉDICACES**

*Je dédie ce travail à :*

*À mes chers parents, Papa, maman : **BRAHIM, ZAHRA***

*Les mots ne suffisent pas pour exprimer toute la gratitude et l'amour que je ressens pour vous. Vous avez été là à chaque étape de ma vie, me guidant avec sagesse, me soutenant avec patience et m'aimant sans condition. Vos sacrifices, vos encouragements et votre dévouement sont les fondements de ma vie.*

*À ma sœur : **HADJER***

*Merci pour ton amour inconditionnel, ta patience et ta compréhension. Ton courage et ta détermination m'inspirent chaque jour. Je suis profondément reconnaissante de t'avoir dans ma vie.*

*À mes frères : **OMAR, AZIZ, MOHAMMED***

*Et mes sœurs : **RABIA, SOUNDOUS, SELSABIL***

*Merci pour d'être dans ma vie.*

*A mes cousins : **ALI , ABDELOHAB , ABDELHADI,***

*A ma cousine: **FATIMA***

*A mes deuxième chères parents : **AKILA ET BENDDJEDOU***

*Avec toute ma gratitude et mon amour, je vous dédie ces mots. Vous avez été une source inépuisable de soutien, de sagesse et de réconfort. Merci pour votre présence, vos conseils et votre affection inestimable. Vous avez enrichi ma vie de tant de belles choses, et je suis profondément.*

*A mes chères sœurs : **SELSABIL, KAWTRER, MERIEM,  
CHAIMA, RABAB, YOSRA, SOUNDOUS, DARINE,***

*Avec tout mon amour et ma gratitude pour chaque moment merveilleux que vous avez partagé avec moi, et pour chaque sourire que vous avez dessiné sur mon visage. Avec vous, la vie est devenue plus lumineuse et plus significative. Vous êtes la lumière qui éclaire mon chemin et le soutien qui me soutient à chaque pas. Je remercie Dieu pour la bénédiction de vous avoir dans ma vie, et j'espère que nous resterons toujours ensemble, partageant les joies et les peines, et créant les plus beaux souvenirs.*

*A ma famille **ABOUMHAMMED***

***ABOUMHAMMED SAFLA***

## Résumé:

La présence des nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole, urbaine ou industrielle. Elles contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse, peuvent être utilisés comme matière première pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial. L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir des noyaux de dattes pour tester l'efficacité de l'élimination des nitrates en solutions synthétiques et en eau usée domestique par adsorption. Les essais d'adsorption ont montré que le rendement d'élimination des ions nitrates augmente jusqu'au temps d'équilibre de 3 heures. Bons rendements d'élimination des nitrates pour un pH acide de 2 ( $R\% = 60\%$ ). L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale des nitrates. Les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de coefficients de corrélation 0.972 et 0.93 respectivement sont plus élevées indiquent la pertinence du modèle de Langmuir pour l'adsorption des nitrates. L'étude de l'adsorption des nitrates présents dans les eaux usées a donnée une efficacité d'élimination sensiblement élevée ( $R\% = 77.75\%$ ).

**Mots clés :** Nitrate, noyaux de dattes, adsorption, charbon actif, cinétique, Isothermes, eau usée.

## Abstract:

The presence of nitrates in water is a sign of pollution of agricultural, urban or industrial origin. All inexpensive materials, such as biomass waste, can be used as raw material for the production of activated carbon. The objective of this study was to prepare activated carbons from date pits to test the efficiency of nitrate removal from synthetic solutions and domestic wastewater by adsorption. Adsorption tests showed that nitrate ion removal efficiency increases up to an equilibrium time of 3 hours. Good nitrate removal efficiency for an acid pH of 2 ( $R\% = 60\%$ ). Treatment efficiency decreases with increasing initial nitrate concentration. The experimental results were evaluated using the Langmuir and Freundlich models. The higher correlation coefficient values of 0.972 and 0.93 respectively indicate the suitability of the Langmuir model for nitrate adsorption. The study of the adsorption of nitrates present in wastewater revealed a significantly high removal efficiency ( $R\% = 77.75\%$ ).

**Key words:** Nitrate, date pits, adsorption, activated carbon, kinetics, Wastewater.

## ملخص :

يعد وجود النترات في المياه علامة على التلوث من أصل زراعي أو حضري أو صناعي. ويمكن استخدام جميع المواد غير المكلفة، مثل نفايات الكتلة الحيوية، كبديل لإنتاج الكربون المنشط. كان الهدف من هذه الدراسة هو تحضير الكربون المنشط من نوى التمر لاختبار كفاءة إزالة النترات من المحاليل الاصطناعية ومياه الصرف الصحي المنزلية عن طريق الامتزاز. أظهرت اختبارات الامتزاز أن كفاءة إزالة أيونات النترات تزداد حتى وقت توازن قدره 3 ساعات. كفاءة إزالة النترات جيدة في درجة تنخفض كفاءة المعالجة مع زيادة التركيز الأولي pH بنسبة تقدر ب ( $R\% = 60\%$ ) الحموضة 2 عند للنترات. تم تقييم النتائج التجريبية باستخدام نموذجي لانجموير وفروندليتش. تشير قيم معامل الارتباط الأعلى 0.972 و 0.93 على التوالي إلى ملاءمة نموذج لانجموير لامتصاص النترات. كشفت دراسة امتزاز النترات الموجودة في مياه الصرف الصحي عن كفاءة إزالة عالية بشكل ملحوظ ب 77.75 %.

الكلمات المفتاحية : النترات ،نوى التمر ،الامتزاز،الكربون المنشط. مياه الصرف الصحي.

# *Sommaire*

Remerciements	
Dédicace	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Introduction générale.....	1

## *Première partie : Etude bibliographique*

### **Chapitre I: Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

I.1.Introduction.....	3
I.2.Les propriétés physico-chimiques des nitrates.....	3
I.2.1. Définition des nitrates.....	3
I.2.2. Propriétés physico-chimiques des nitrates.....	3
I.3. Les origines des nitrates.....	5
I.3.1. Les nitrate dans les sols.....	5
I.3.2. Les nitrate dans l'atmosphère .....	5
I.3.4. Les nitrate dans les eaux.....	5
I.3.5. Présence des nitrates dans les aliments.....	6
I.4. Impacts des nitrates sur la sané et sur l'environnement .....	6
I.4.1. Impact sur la santé.....	6
I.4.2. Impact sur l'environnement... ..	7
I.5.Traitement du nitrate des eaux usées domestiques.....	8
I.6. Normes de potabilités.....	8
I.6.1. Norme algérienne.....	8
I.6.2. Norme de l'OMS.....	8
I.6.2. Normes de rejets des eaux usées.....	8
I.6.2.1 Normes de l'OMS.....	8
I.7. Conclusion.....	9

### **Chapitre II: Aspectsthéoriques de l'adsorption**

II.1. Introduction.....	10
-------------------------	----

11.2. Le phénomène d'adsorption.....	10
11.2.1. Définition de l'adsorption.....	10
II.2.2. Les différents types d'adsorption.....	11
II.2.2.1. Adsorption physique.....	11
II.2.2.2. Adsorption chimique.....	12
II.2.3. Description du mécanisme d'adsorption.....	12
II.2.4. Classification des isothermes d'adsorption .....	14
II.2.4.1. Classification de Giles.....	14
II.2.4.2. Classification de l'UIPAC.....	15
II.2.5.1. Modèle de Langmuir.....	16
II.2.5.2. Modèle de Freundlich.....	18
II.2.6. Cinétiques d'adsorption.....	19
II.2.6.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre.....	20
II.2.6.1. Modèle cinétique pseudo-première ordre (modèle agergren).....	20
II.2.7. Les facteurs influençant l'adsorption.....	20
II.3. Les adsorbants.....	21
11.3.1. Les charbons actifs.....	22
II.3.1.1. Origine, préparation et utilisations.....	23
II.3.1.2. Classification.....	25
II.3.2. Généralités sur les noyaux de dattes.....	27
II.3.2.1. Classification des dattes.....	28
II.3.2.2. Les travaux réalisés sur les adsorbants.....	29
II.4. Conclusion.....	29

## *Deuxième partie : Etude expérimentale*

### **Chapitre I: Méthodes et Matériels**

I.1. Introduction.....	30
I.2. Préparation du charbon actif base de Noyaux de dattes (variété Deglet-nour).....	30
I.2.1. Les étape de préparation des noyaux de dattes.....	30

I.2.2. L'activation chimique.....	31
I.2.3.La carbonisation.....	32
I.3. Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés.....	32
I.4. Préparation et dosage des Nitrates.....	33
I.5.Description des essais d'adsorption des nitrates.....	34
I.5.1. Effet du temps de contact.....	34
I.5.2. Effet du pH.....	35
I.5.3. Effet de la masse.....	36
I.5.4. Effet de la concentration initiale.....	36
I.6.Les caractéristiques des eaux usées domestiques.....	37
I.6.1. Dosage de la DBO <sub>5</sub> .....	37
I.6.2.Dosage de la DCO(Méthode par le dichromate de potassium) (Méthode N°1).....	39
I.6.3.Dosage des phosphates par méthode spectrométrique ISO 6878(F).....	40
I.7. Conclusion.....	41
<b>Chapitre II : Résultats et discussions sur l'élimination des nitrates par adsorption</b>	
II.1.Introduction.....	42
II.2. Influence du temps de contact.....	42
II.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	43
1. Model de pseudo premier ordre.....	43
2. Modèle pseudo second ordre.....	44
II.3. Influence du pH.....	46
II.4. Influence de la masse de l'adsorbant.....	47
II.5. Influence de la concentration de nitrate.....	48
II.5. Modélisation les isothermes d'adsorption.....	49
II.5.1. Isotherme de Langmuir.....	49
II.5.2 Isotherme de Freundlich.....	51
II.6. Application sur les eaux usées domestiques de la ville de Biskra.....	52
II.7. Conclusion.....	52
Conclusion générale.....	54
Références bibliographiques.....	56

# Liste des figures

## PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : La structure de l'ion nitrate.....	4
Figure I.2 : Le faciès chimique de l'ion nitrate.....	4
Figure I.3: Le phénomène d'eutrophisation.....	7
Figure II.1 : Phénomène d'adsorption.....	11
Figure II.2 : Adsorption physique.....	11
Figure II.3 : Mécanismes d'adsorption.....	13
Figure II.4 : Mécanismes du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.....	13
Figure II.5 : Les isothermes de Classification de Giles.....	14
Figure II.6 : Isothermes de la classification IUPAC.....	16
Figure. II. 7 : Isotherme d'adsorption de Langmuir.....	18
Figure II .8 : Isotherme d'adsorption de Freundlich.....	19
Figure II.9 : Charbon actif.....	22
Figure II. 10 : Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	25
Figure II. 11 : Charbon actif en poudre.....	27
Figure II. 12 : Noyau de dattes du palmier dattier.....	28

## PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE

Figure I.1 : Les étapes de préparation des noyaux de dattes.....	31
Figure I.2 : Activation du broyat des noyaux de dattes.....	31
Figure I.3 : Analyse des spectres IRTF du charbon préparé à partir des noyaux de dattes.....	32
Figure I.4 : Analyse des spectres IRTF du charbon actif (NDA) préparé à partir des noyaux de dattes.....	33
Figure I.5 .La courbe d'étalonnage des nitrates.....	34
Figure I.6:pH mètre et les solutions de différents pH.....	35
Figure I.7: Variation de la concentration initiale des nitrates.....	36
Figure I.8: Le rejet de la bille de Biskra.....	37
Figure I.9 : Appareil de mesure de la DBO <sub>5</sub> .....	38
Figure I.10: Dosage de la DCO.....	40

Figure I.11: Spectrophotomètre UV-Visible (Dosage des phosphates).....	41
Figure II.1: L'effet de temps du contact ( $C_0= 40\text{mg/l}$ , $m=0,1\text{g}$ , $T= \text{ambiante}$ , $\text{pH}= \text{non ajusté}$ ).....	42
Figure II.2: Evolution de la quantité d'élimination des nitrates en fonction du temps d'agitatio.....	43
Figure II.3 : Ajustement non linéaire de modèles cinétiques PFO.....	44
Figure II.4: Ajustement non linéaire de modèles cinétiques PSO.....	45
Figure II.5: Exploitation des résultats cinétique selon les modèles.....	45
Figure II.6: L'effet du pH de solution ( $C_0= 40\text{mg/l}$ , $m=0,1\text{g}$ , $t= 180\text{min}$ , $T= \text{ambiante}$ ).....	47
Figure II.7: L'effet de la masse ( $\text{pH}= 2$ , $C_0=40 \text{ mg/l}$ , $t= 180\text{min}$ , $T= \text{ambiante}$ ).....	48
Figure II.8: L'effet de concentration ( $\text{pH}= 2$ , $m=0,1\text{g}$ , $t= 180\text{min}$ , $T= \text{ambiante}$ ).....	49
Figure II.9 : Isotherme Langmuir d'adsorption du Nitrate ( $m = 0.1 \text{ g}$ , $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ , temps de contact = 180 min, $\text{pH}= 2$ , $T = \text{ambiante}$ ).....	50
Figure II.10 : Isotherme Freundlich d'adsorption du Nitrate ( $m = 0.1 \text{ g}$ , $C_0 = 40 \text{ mg/L}$ , temps de contact = 180 min, $\text{pH}= 2$ , $T = \text{ambiante}$ ).....	51

## **Liste des tableaux**

### **PARTIE I : ETUDE BIBIOGRAPHIQUE**

Tableau I.1 : Normes de L'OMS de rejet des eaux usées.....	9
Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	12
Tableau II.2 : Formes linéaires du modèle de Langmuir.....	17
Tableau II.3 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	22
Tableau II.4 : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain.....	26
Tableau II.5 : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre.....	27
Tableau II.6 : Composition biochimique des noyaux des dattes.....	28

## **PARTIE II: ETUDE EXPERIMENTALE**

Tableau I.1 : La gamme d'étalonnage pour des nitrates par spectrophotométrie UV.....	34
Tableau I.2: Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées.....	37
Tableau I.3 : Les facteurs de conversion de la DBO <sub>5</sub> en fonction du volume de prise.....	46
Tableau II.1 : Paramètres de modèle Langmuir d'adsorption du Nitrate.....	50
Tableau II.2: Paramètres des cinétiques PFO et PSO d'adsorption du nitrate sur bio adsorbant.....	50
Tableau II.3 : Paramètres de modèle Freundlich d'adsorption du Nitrate.....	51
Tableau II.4 : Les résultats des paramètres physico-chimiques de l'échantillon d'eaux usées.....	52

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale

Le développement de l'industrie s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère, du sol et des eaux posant ainsi un réel problème pour l'environnement. De plus, les insuffisances existantes dans la protection des eaux naturelles face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux. La pollution résultante des activités anthropiques représente une menace inquiétante vis-à-vis de l'être humain et l'environnement. Les eaux usées industriels et l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques constituent les causes majeures de la contamination des eaux naturelles.

La présence de nitrates dans l'eau est un indice de pollution d'origine agricole (engrais), urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle [1]. Elles contribuent à l'eutrophisation des lacs et des cours d'eau.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour traiter certains polluants solubles dans les effluents des eaux industries et agricoles....etc. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration l'adsorption, la coagulation-Floculation et la précipitations.

Dans ce contexte, l'adsorption paraît être une technique simple et très efficace pour la réduction d'une gamme large de polluants minéraux, organiques et inorganique[2]. Le charbon actif constitue un support très puissant caractérisé par une grande surface spécifique et une porosité développée, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : (peau de pomme, les noyaux des dattes, les noyaux d'olives, les noyaux de pêche, les épis de maïs, les grains de café et le marc de café, les déchets de thé et les noyaux d'abricot...) avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [3].

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de tester des matériaux issus de déchets agro-alimentaires, particulièrement les noyaux des dattes, afin d'éliminer les nitrates, par adsorption. Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de l'eau distillée et une application

de l'adsorption pour la dénitrification des eaux usées sera aussi effectuée. Ainsi, le plan de ce mémoire sera présenté en quatre chapitres comme suit :

**Le premier chapitre**, sera consacré à la présentation des caractéristiques physico-chimiques et des effets des nitrates sur la santé et sur l'environnement.

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

**Dans le troisième chapitre**, nous allons donner une description de la méthodologie expérimentale et du matériel utilisés, les méthodes de dosages et le protocole suivi pour réaliser les essais d'adsorption. Il décrit aussi l'ensemble des méthodes expérimentales pour transformer les noyaux des dattes en charbon actif (méthode de préparation et d'activation).

**Le quatrième chapitre**, représente les résultats et les discussions sur l'effet de différents paramètres sur l'adsorption des nitrates et sur les modèles cinétiques et isothermes d'adsorption appliqués.

Enfin, nous terminerons par une **conclusion générale** qui donnera un rappel sur l'objectif du mémoire et qui rassemblera tous les résultats des essais réalisés.

# PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :  
LES PROPRIÉTÉS DES  
NITRATES ET LEUR  
IMPACTS SUR LA SANTÉ  
ET SUR L'ENVIRONNEMENT

## **Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

### **I.1.Introduction**

Les nitrates constituent la forme la plus oxydée de l'azote que l'on retrouve dans l'eau. Ils sont des éléments minéraux nutritifs pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrates sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Une forte teneur en nitrates peut être d'origine naturelle, mais indique parfois la présence d'une contamination par des eaux résiduaires, de certaines industries ou de ruissellement riches en engrais (agriculture). Ce chapitre a pour objectif d'étudier les propriétés physico-chimiques et l'origine des ions nitrates, ainsi que leurs effets sur la santé et sur l'environnement.

### **I.2. Les propriétés physico- chimiques des nitrates**

#### **I.2.1. Définition des nitrates**

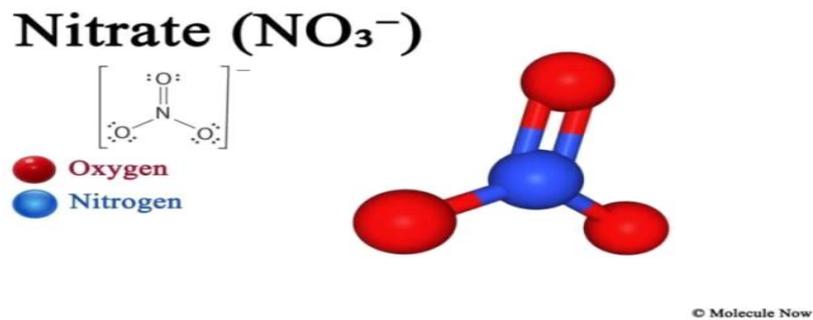
Le nitrate est une substance chimique naturelle qui entre dans le cycle de l'azote. Il est présent à l'état naturel partout dans l'environnement. Il se crée dans l'atmosphère lors de l'oxydation de l'azote par les microorganismes des plantes, du sol ou de l'eau. L'azote est un élément chimique dont l'état physique est gazeux ( $N_2$ ), il représente environ 78% de l'atmosphère terrestre. Il est essentiel de la matière vivante et indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates ( $NO_3^-$ ), nitrites ( $NO_2^-$ ), azote organique, azote ammoniacal [4].

#### **I.2.2. Propriétés physico-chimiques des nitrates :**

Le nitrate est un composé inorganique constitué d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O), de formule chimique  $NO_3^-$  (Figure I.1). Sa masse moléculaire est de 62 g/mol. L'azote qui constitue la molécule de nitrate est appelé azote nitrate et est généralement désigné par le symbole N-NO, donc 1 (g) d'ion  $NO_3^-$  correspond à 0,22 (g) d'azote nitrate (Figure I.2). La température, l'aération, l'humidité, le pH, le potentiel redox, la concentration en ammonium ( $NH_4$ ) et le rapport massique au nitrate (CN) sont des facteurs pouvant affecter la génération de nitrate [5]. C'est un nutriment minéral pour les plantes et les microorganismes.

Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule  $KNO_3$ ), le nitrate de sodium ( $NaNO_3$ ), le nitrate de calcium ( $Ca(NO_3)_2$ ) ou le nitrate d'ammonium ( $NH_4NO_3$ ), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés [4].

## Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement

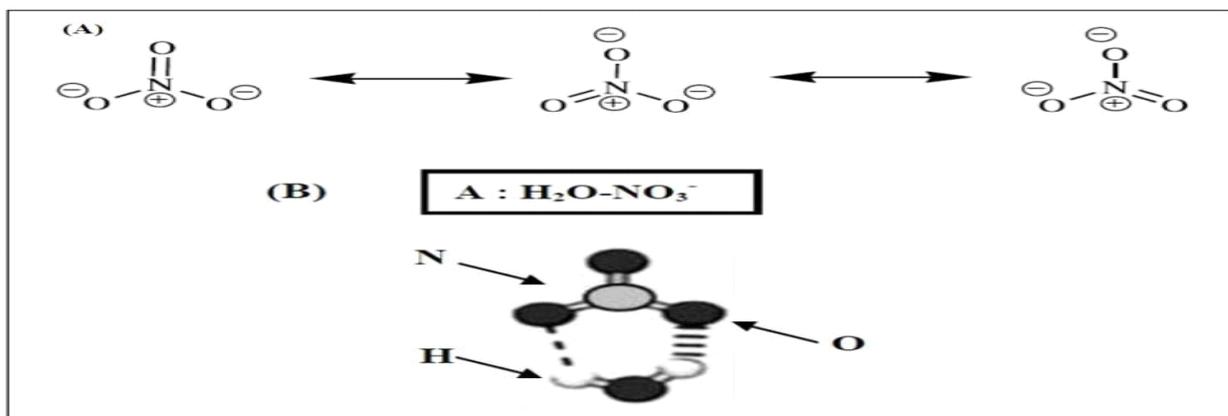


**Figure I.1:** La structure de l'ion nitrate

Source [(<http://fr.wikipedia.org/wiki/Nitrate>)]

Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre la teneur importante dans les eaux souterraines :

- Stables et très solubles dans l'eau,
- Pénétration dans les sols est lente.
- La teneur en nitrates des eaux souterraines est affectée par l'évolution des apports avec un retard correspondant au temps de transport.
- La vitesse de migration serait environ de 1m par an.



**Figure I.2 :** Le faciès chimique de l'ion nitrate [5].

(A) Répartition équivalente des charges sur les atomes d'oxygène du nitrate.

(B) Structure chimique du complexe nitrate /eau.

## **Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

### **I.3. Les origines des nitrates**

#### **I.3.1. Les nitrates dans les sols**

En l'absence de toute fertilisation azotée, les nitrates présents dans les sols proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, les légumineuses. Ces plantes captent l'azote de l'air et le transforment en matière organique azotée dans leurs racines. Quand la plante a fini son cycle saisonnier, la matière organique azotée est peu à peu décomposée par des bactéries nitrifiantes du sol et transformée en nitrates. Ces nitrates sont à leur tour utilisés par les autres espèces végétales pour leur propre croissance. On estime qu'un sol normal contient environ 1000 kg d'azote par hectare. Seule une fraction est transformée en nitrates. Si la majorité des nitrates est consommée par la végétation en place, une légère fraction est cependant toujours lessivée par l'infiltration de l'eau de pluie et se retrouve dans les nappes en profondeur. Une autre source naturelle est due à l'urine des animaux. Celle-ci contient de l'ammoniac et de l'urée (contenant de l'azote), qui peuvent être rapidement oxydés en nitrates dans les sols [7].

#### **I.3.2. Les nitrates dans l'atmosphère**

Les nitrates sont des particules secondaires (aérosols) formées par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) réagissent avec des substances déjà présentes dans l'air, comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote alors formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Des nitrates sont également formés à partir du ( $\text{N}_2$ ) atmosphérique lors d'orages. Les éclairs provoquent une formation d'oxydes d'azote et sont à l'origine d'une nitrification abiotique. L'acide nitrique formé se combine ultérieurement à l'ammoniac présent dans l'atmosphère et donne des microcristaux de nitrate d'ammonium qui sont ramenés à la surface du sol par les précipitations sous formes de pluies ou de neiges [6,8].

#### **I.3.4. Les nitrates dans les eaux**

Naturellement, les eaux superficielles renferment de l'azote. Celui-ci provient de la fixation de l'azote atmosphérique par des cyanobactéries et des bactéries. Une fois incorporé par les organismes, l'azote devient organique. Lors de la décomposition de cette matière organique azotée, les bactéries présentes dans les eaux peuvent la transformer en nitrates. Ceci s'effectue dans un premier temps selon le processus d'ammonification qui conduit à la production d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). L'ammonium peut ensuite être transformé en nitrate suivant le

## **Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

processus de nitrification qui comporte deux étapes : la nitrosation ou nitratation (qui conduit à la formation de nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) sous l'action de bactéries telle nitrosomonas) et la nitratation (oxydation de ( $\text{NO}_2^-$ ) en ( $\text{NO}_3^-$ ) par des bactéries telle nitrobacter) .

Une fois formés les nitrates peuvent suivre différentes voies. Ils peuvent alors être assimilés par d'autres organismes (plantes, microorganismes) qui les utilisent pour leurs développements. Etant /très solubles dans l'eau, une fraction est systématiquement exportée vers les écosystèmes aquatiques localisés en aval et vers les nappes en profondeur. Les concentrations en nitrates des eaux souterraines et superficielles sont généralement inférieures à 1 mg/l dans les systèmes exempts d'activité humaine et la concentration naturelle en ( $\text{N-NO}_3^-$ ) des cours d'eau est inférieure à 0,2 mg/l [9].

### **I.3.5. Présence des nitrates dans les aliments**

L'apport journalier en nitrates provenant des aliments varie en fonction du régime alimentaire. Selon [10]. Les fruits contiennent de teneurs faibles en nitrates. Il arrive que les fraises en renferment plus de 100 mg/kg, le raisin atteint 17 mg/kg et pour les oranges, les pommes, les poires, et les cerises, les quantités varient habituellement entre 0 et moins de 10 mg/kg. A propos des légumes comme les betteraves, le céleri, la laitue, les épinards et les radis représentent près de 85 à 90 % de l'apport alimentaire en nitrates chez les adultes, les concentrations dans ces aliments pouvant atteindre 1700 à 2400 mg/kg. Fort heureusement, la cuisson à l'eau réduit la teneur en nitrates [11].

## **I.4. Impacts des nitrates sur la santé et sur l'environnement**

### **I.4.1. Impact sur la santé**

Les principaux risques sanitaires à considérer lors de la consommation des ions nitrate en quantité dépassant les limites établies par l'organisation mondiale de la santé (OMS) à 50 ppm de  $\text{NO}_3^-$  - sont la méthémoglobinémie et la formation des nitrosamines [13]. En effet, une fois les ions nitrate sont ingérés à fortes doses, l'organisme va facilement les absorber et ils vont être excrétés rapidement par l'urine et la salive. Cette transformation se produit dans l'estomac du consommateur, d'où un risque de cancer de l'estomac. Ils sont responsables de l'effet méthémoglobine sévère, observée principalement chez les nourrissons, autres problèmes de santé tels que le cancer du côlon, les troubles de la thyroïde, les infections respiratoires et les malformations congénitales [5].

## **Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

Comme impact indirectes, dans les eaux marines côtières, une augmentation des concentrations de nitrates entraîne l'apparition de proliférations d'algues pouvant être directement et/ou toxiques pour l'homme indirectement via la consommation d'huîtres. En France, la région Bretagne a été particulièrement touchée ces dernières années par une invasion d'algues *Ulva* provoquant une « marée verte ». En eau douce, La pollution de l'environnement peut conduire au développement du phytoplancton producteur de neurotoxines et d'hépatotoxines [12].

### **I.4.2. Impact sur l'environnement**

La pollution par les nitrates est un problème complexe. Les nitrates constituent à la fois un des nutriments pour les plantes, et sont aussi également consommés par les bactéries et champignons terrestres. Les nitrates, qui ne sont pas consommés par les plantes, sont alors stockés sous forme de matières organiques. Les bactéries terrestres consomment et décomposent ces matières organiques tout en libérant les nitrates même quand les plantes sont en repos et s'alimentent peu : dans ce cas, ne pouvant être consommé par ces dernières, les nitrates libérés sont lessivés par les eaux de ruissellement et d'infiltration. Mais le principal désagrément causé par les nitrates concerne les eaux superficielles, via l'eutrophisation (Figure I.3).

Quand celles-ci sont trop chargées en nitrates et en phosphates, cela favorise la croissance des algues : le phytoplancton et les macrophytes (végétaux fixés) se développent de manière excessive, ce qui augmente la matière organique du fleuve, matière organique qui, à la mort des algues, se dégrade en consommant de l'oxygène, créant ainsi des conditions d'anoxie entraînant la mort des poissons et invertébrés présents dans le milieu. Ce phénomène est accentué pendant l'été (photosynthèse accrue) [14].



**Figure I.3:** Le phénomène d'eutrophisation.

## **Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

### **I.5. Traitement du nitrate des eaux usées domestiques :**

Les méthodes de traitement des eaux polluées industrielles ou domestiques sont nombreuses et varient selon la nature, la quantité des polluants et les disponibilités économiques et géographiques pour une mise en place du procédé de traitement. De nombreuses techniques permettent d'abaisser le taux de nitrate. Le choix de celle à retenir doit intégrer la présence ou non d'un exutoire pour le rejet généré par le traitement. Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des nitrates à partir des eaux contaminées comme la dénitrification biologique, c'est un procédé complexe à mettre en œuvre et est pratiquement long [15].

Les procédés physico-chimiques tels que les procédés membranaires, comme l'osmose inverse et l'électrodialyse, l'échange d'ions et l'électrolyse possèdent certains inconvénients comme l'élimination incomplète, la nécessité d'une forte énergie ou dose élevée ou coûteuse du réactif et des fois problèmes d'interférences. Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour la réduction des nitrates des eaux contaminées. Les travaux de [17] relatifs à l'adsorption de nitrates par le charbon actif dans l'eau distillée et dans une eau de forage ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'élimination des nitrates. Les travaux de [16] ont montré qu'il y a une amélioration du taux d'abattement de nitrates avec l'augmentation de la dose de charbon actif mis en jeu.

### **I.6. Normes de portabilité**

#### **I.6.1. Norme algérienne**

La norme algérienne de l'eau potable pour les nitrates a été fixée à 50 mg/l [18].

#### **I.6.2. 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 [19].

#### **I.6.2. Normes de rejets des eaux usées**

Les normes de rejet sont des valeurs des paramètres polluants d'une eau usée à ne pas dépasser. On distingue:

##### **I.6.2.1. Normes de l'OMS**

L'organisation Mondiale de la Santé (OMS) est considérée comme la plus haute autorité dans le domaine de la santé et donne des recommandations au niveau mondial. Elle propose des normes sanitaires depuis des décennies et elle est en passe de les modifier pour les rendre plus

## **Chapitre I : Les propriétés des nitrates et leurs impacts sur la santé et sur l'environnement**

sévères et diminuer les risques sanitaires. Ces normes sont destinées à une utilisation internationale et sont adaptées aux pays en voie de développement [20].

**Tableau I.1** : Normes de L'OMS de rejet des eaux usées [20]

<b>Caractéristiques</b>	<b>Normes</b>	<b>Unités</b>
<b>pH</b>	<b>6,5-8,5</b>	<b>-</b>
<b>Température</b>	<b>&lt;30</b>	<b>°C</b>
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>&lt;30</b>	<b>mg/l</b>
<b>DCO</b>	<b>&lt;90</b>	<b>mg/l</b>
<b>MES</b>	<b>&lt;20</b>	<b>mg/l</b>
<b>NH<sup>+</sup><sub>4</sub></b>	<b>&lt;0.5</b>	<b>mg/l</b>
<b>NO<sup>-</sup><sub>2</sub></b>	<b>1</b>	<b>mg/l</b>
<b>NO<sup>-</sup><sub>3</sub></b>	<b>&lt;1</b>	<b>Mg/l</b>

### **I.7.Conclusion:**

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des nitrates, leur présence dans l'environnement ainsi que leurs effets sur la santé de l'être humain. La présence des ions nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts (écologique, en contribuant aux phénomènes d'eutrophisation et la pollution de l'eau et sanitaire, en étant une cause potentielle de méthémoglobine et source de nitrosamines. De nombreuses techniques permettent d'abaisser le taux de nitrate. Le choix de celle à retenir doit intégrer la présence ou non d'un exutoire pour le rejet généré par le traitement. D'après les travaux consultés dans la bibliographie il semble que le procédé d'adsorption par l'utilisation des adsorbants comme les charbons actifs et les argiles ont prouvé leurs efficacités pour l'élimination des nitrates.

**CHAPITRE II : ASPECTS  
THÉORIQUES DE  
L'ADSORPTION**

## **II.1.Introduction**

Le terme adsorption, apparu en 1881, a été proposé par Kayser pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par contre au terme « absorption » qui désigne une molécule de gaz pénétrant dans le solide sans interagir [25]. Une des technologies fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété à laquelle les solides doivent être fixés leurs surfaces contiennent certains contaminants tels que des colorants textiles. L'adsorption, ne doit pas être confondue avec l'absorption, c'est un phénomène de surface par lequel des molécules gazeuses ou liquides se forment fixer les adsorbants sur des surfaces solides [34]. Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une description générale des mécanismes d'adsorption des facteurs influençant la capacité d'adsorption. Nous passeront également en revue les travaux concernant la modélisation des interactions (solide/soluté), ainsi que, l'étude de la cinétique au cours du phénomène d'adsorption.

## **II.2 Le phénomène d'adsorption**

### **II.2.1.Définition de l'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules liquides à la surface d'un matériau solide (figure II.1), qui augmente la concentration de molécules de ce liquide à la surface du solide Pour régler le volume de ce milieu poreux. C'est un phénomène de nature physique ou chimique dans lequel une substance s'accumule à une interface [34]. L'adsorption est l'une des méthodes les plus utilisées pour éliminer les contaminants. L'adsorption sur un solide est le processus au cours duquel des molécules d'un liquide (gaz ou liquide), appelées adsorbât, adhèrent à la surface d'un solide, appelés adsorbant [25]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique. Selon [35], les surfaces solides sont caractérisées par des sites actifs avec des énergies différentes, qui sont en mesure d'interagir avec des solutés dans la phase adjacente.

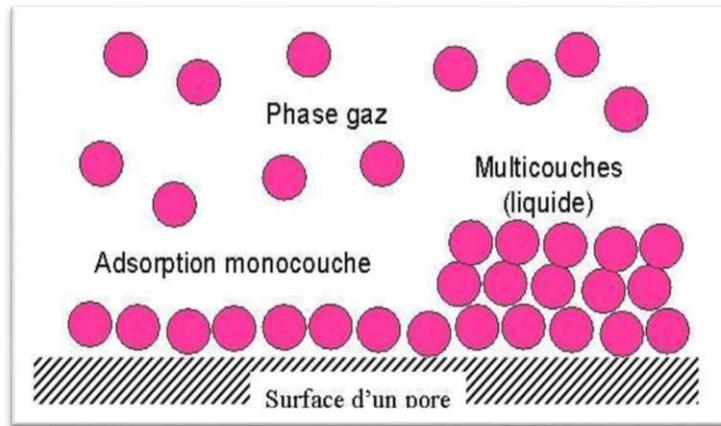


Figure II.1 : Phénomène d'adsorption [21].

### II.2.2. Les différents types d'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux types, selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide il y a, adsorption physique et chimique.

#### II.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique se produit à des températures réduite et aux forces intermoléculaires faibles; elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (figure II.2) [36]. La chaleur d'adsorption est de l'ordre de 5 à 25 kJ/mol. Cette d'adsorption est caractérisée par [23] :

- ❖ Cela peut se produire en monocouche et en multicouche.
- ❖ Établissement rapide de l'équilibre d'adsorption entre les deux phases.
- ❖ L'adsorption est défavorisée par l'élévation de la température.
- ❖ Elle est totalement réversible et non spécifique.

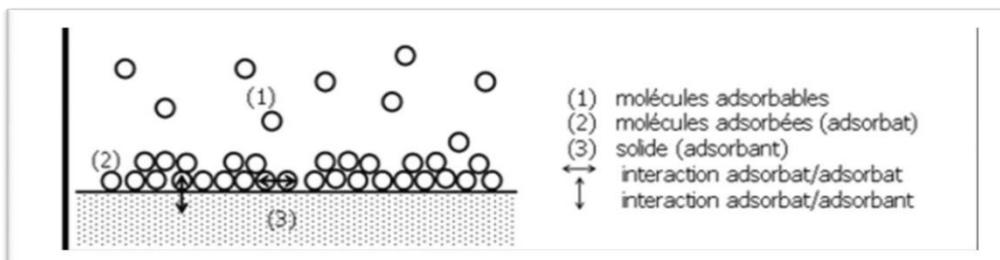


Figure II.2 : Adsorption physique [25].

(1) : Molécules adsorbables.

(2) : Molécules adsorbées

(3) : Solide (adsorbant)

**II.2.2.2.Adsorption chimique**

Dans ce type d'adsorption, le phénomène de fixation peut être irréversible. Cette adsorption se produit par l'établissement de liaisons chimiques qui sont souvent de nature ionique ou covalente comme dans le cas de l'échange d'ions et conduit à la modification chimique de l'espèce adsorbée [36]. Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (De 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption Physique. Le tableau II.1 représente une comparaison entre ces deux types d'adsorption.

**Tableau II.1 :** Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [34].

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Température du processus	Une comparaison relativement faible au point d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevée que la T d' ébullition de l' adsorbât
Chaleur d' adsorption	Moins de 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Liaison chimique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Individualité des Molécules	L' individualité des molécules est conservée	Destruction de l' individualité des molécules
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée

**II.2.3.Description du mécanisme d'adsorption**

L'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon quatre différentes étapes (figures II.3, II.4). Il s'agit de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un milieu microporeux. Au cours de ce processus, la particule adsorbée va passer par les étapes suivantes [24].

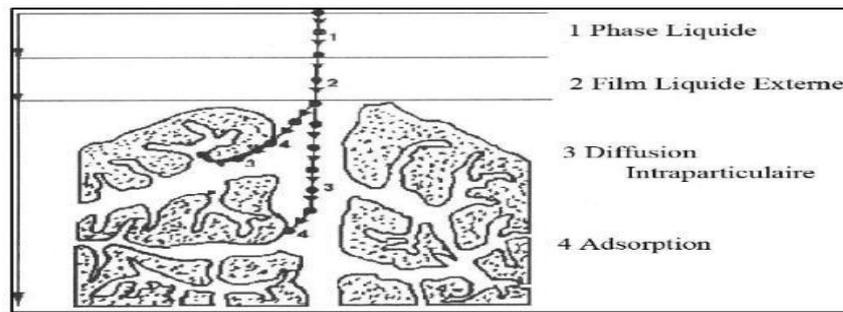


Figure II.3 : Mécanismes d'adsorption [24].

**Étape 1 :** à ce stade, la matière est transférée de la solution vers la couche limite en 33 tournant la particule. Cette étape est très rapide [24].

**Étape 2 (Diffusion externe) :** C'est le transfert de la solution, à travers la couche limite, vers la surface externe de l'adsorbant, Cette étape est rapide [25].

**Étape 3 (Diffusion interne) :** Il s'agit du transfert de particules polluantes de la surface externe vers l'intérieur de l'adsorbant. Cette étape dépend principalement de la taille et de la forme des pores. L'adsorbant peut être transporté par diffusion poreuse, qui est la diffusion moléculaire du soluté dans des pores remplis de liquide, ou par diffusion en surface, qui est le mouvement de la molécule adsorbée le long de la surface interne du pore. La diffusion en surface se produit dans les petits pores. Cette étape est lente [25].

**Étape 4 (Adsorption) :** Elle correspond à la fixation des molécules adsorbées sur la surface interne de l'adsorbant. C'est l'adsorption elle-même (réaction de surface). Au cours de cette étape, s'établissent les liaisons d'interaction adsorbant-adsorbant .aussi cette étape est très rapide [25].

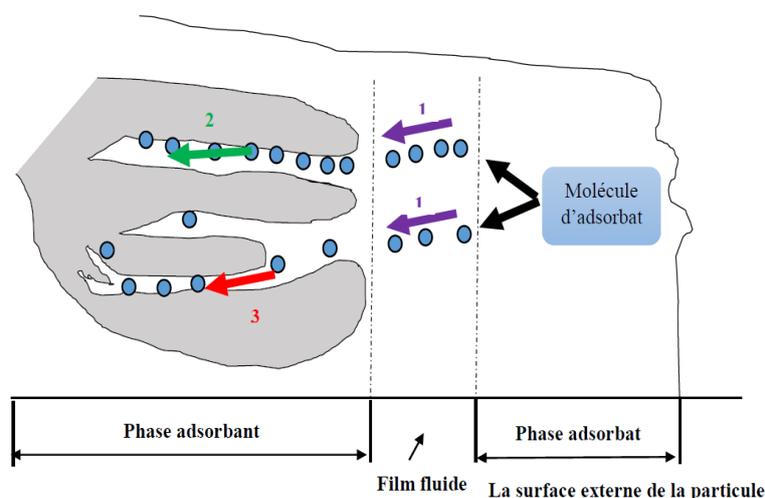


Figure II.4 : Mécanismes du transport d'un adsorbant au sein d'un grain solide [25].

Avec :

- 1- diffusion externe ;
- 2- diffusion interne;
- 3- migration en surface.

## II.2.4. Classification des isothermes d'adsorption

### II.2.4.1. Classification de Giles

La forme de la courbe isotherme varie en fonction du couple adsorbé et désorbé étudié. Les courbes expliquent la relation qui existe à un équilibre d'adsorption entre la concentration de soluté et la quantité adsorbée dans un solvant spécifique à une température constante [36]. Empiriquement, il existe quatre classes nommées principales : L (Langmuir), S (sigmoïde), C (partition constante) et H (haute affinité). La figure II-5 le montre classé [34].

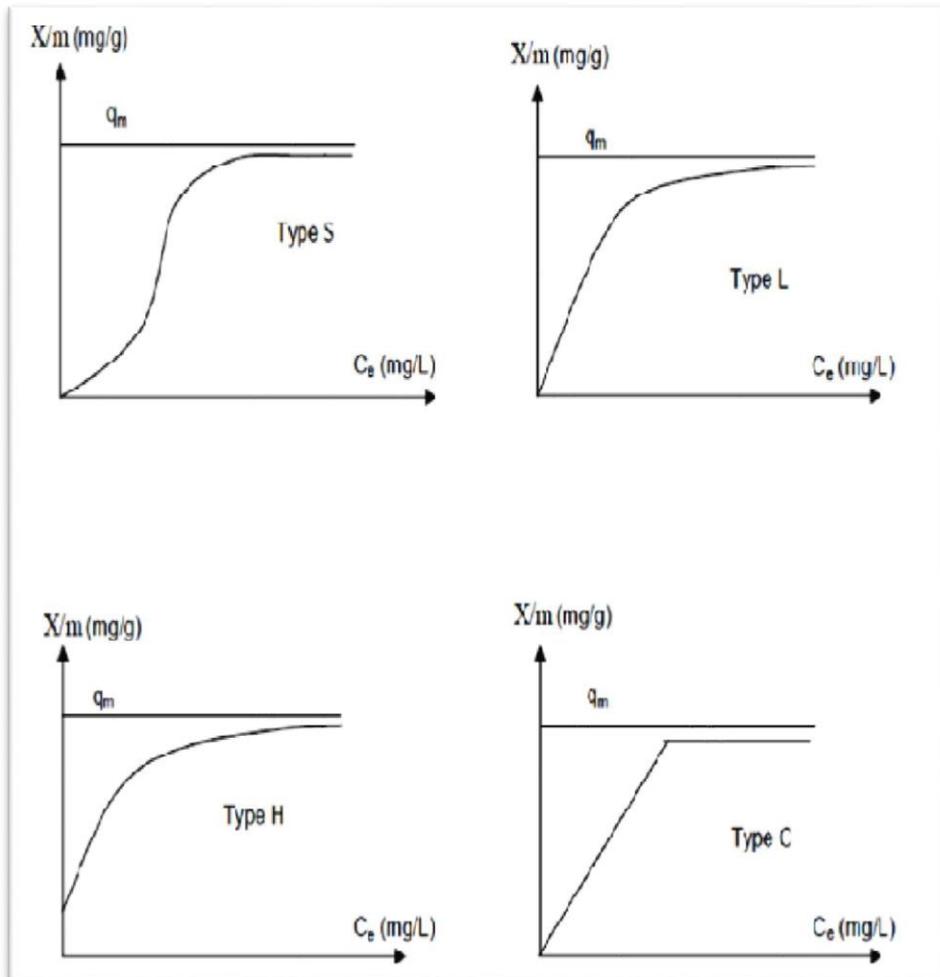


Figure II.5 : Les isothermes de Classification de Giles [36].

- ❖ **Type L (Langmuir)** : dans ce type, la forme de l'isotherme est convexe, ce qui indique la saturation progressive du solide. Si  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Il préfère également les faibles concentrations de substances dissoutes dans l'eau [24].
- ❖ **Type C (partition constante)** : C'est une droite passant par zéro ce qui montre que le rapport  $q_e/C_e$  (appelé coefficient de distribution  $K_d$ ) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [24].
- ❖ **Type H (haute affinité)** : ce type est considéré comme un cas particulier de la forme L, sauf que la pente initiale est très élevée. Dans ce cas le soluté présente une forte affinité pour le solide [24].
- ❖ **Type S (Sigmoide)** : Montre au moins un point d'inflexion révélateur au moins deux mécanismes d'absorption. Par exemple, lorsque la première couche de soluté est d'abord adsorbée, puis lorsque l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [24].

#### II.2.4.2. Classification de l'IUPAC

Selon IUPAC il existe six types d'isothermes, la figure II.6 le montre. Grâce au type d'isotherme obtenu, nous pouvons tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant.

- ❖ **L'isotherme de type I** : Ils sont obtenus par adsorption sur des solides microporeux (moins de 2 nm de diamètre) ou sans porosité. Cette isotherme reflète une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant [24].
- ❖ **L'isotherme de type II** : c'est la propriété d'adsorption sur des surfaces non microporeuses (diamètre moyenne  $> 20$  nm) ou bien des surfaces macroporeux. Le remplissage des micropores pour former une monocouche est suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe [24].
- ❖ **L'isotherme type III** : plus rarement rencontré, dérive du précédent. Il également obtenu à partir de matériaux adsorbants non poreux ou des pores dilatés. De fortes interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat provoquent la formation de multicouches à basse pression [24].
- ❖ **L'isotherme type IV** : Ce type d'isothermes est obtenu grâce à l'utilisation d'adsorbants pores moyens ( $2 \text{ nm} < \text{rayons de pores} < 50 \text{ nm}$ ). Il existe une formation monocouche et multicouche [24].

- ❖ **Les isothermes de type V** : Ce type reflète une forte interaction entre les adsorbants et se caractérise par de faibles interactions adsorbant-adsorbat .à basse pression, des multicouches se forment .Ce type d'isotherme est obtenu à partir d'adsorbants méso poreux [24].
- ❖ **Les isothermes de type VI** : Isothermes de type VI : les étapes actuelles caractéristiques de l'adsorption multicouche sur une surface non poreuse hautement homogène (très uniforme).

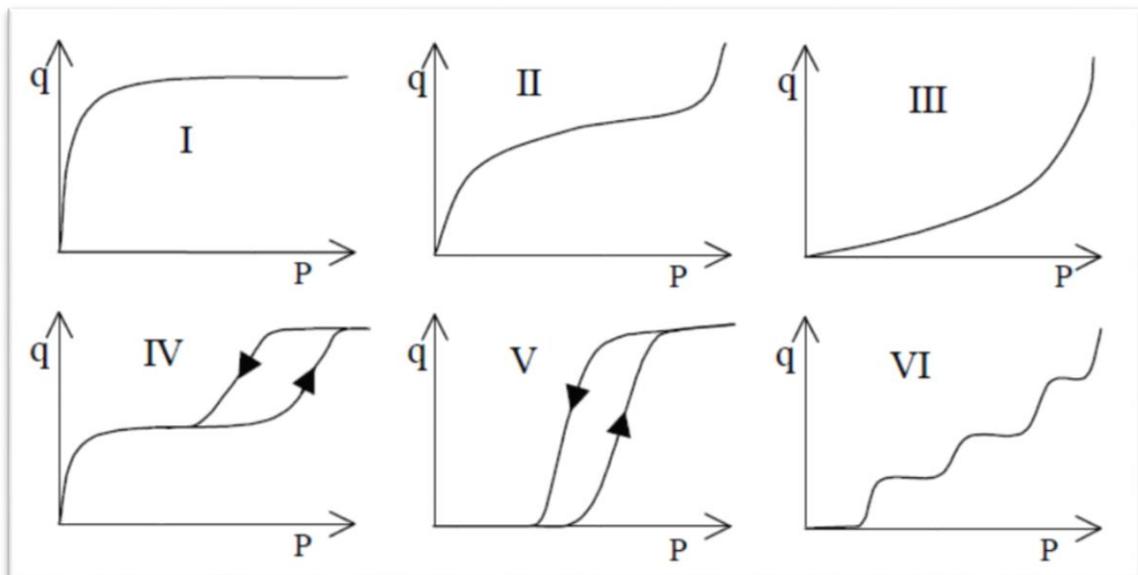


Figure II.6 : Isothermes de la classification IUPAC [24].

### II.2.5.1.Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Ce modèle exprime l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules d'adsorbat et celle de l'adsorbant. À une température constante [22].L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption sur la surface monocouche. Il représente également la répartition dans équilibre les ions métalliques entre les états liquide et solide [21].

Langmuir repose sur les hypothèses suivant :

- L'énergie d'adsorption est constante
- Chacun de sites d'adsorption peut adsorber une seule molécule,
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par [22] :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (II.1)}$$

Avec :

- $Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol/g)

- $K_L$  : La constante d'équilibre d'adsorption (l/mg),

- $C_e$  : C'est une concentration d'adsorbat à l'équilibre (mmol/l)

- $Q_{\max}$  : la capacité d'absorption maximale par unité de masse d'absorption (mmol/g), pour la formule monocouche complète sur la surface.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

❖ Selon la représentation de Stumm et Morgan

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L \times Q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} \text{ (II.2)}$$

❖ Selon la représentation de Weber :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max}} \cdot C_e \text{ (II.3)}$$

L'équation de Langmuir peut être convertie en cinq formes linéaires (tableau II.2) :

**Tableau II.2 :** Formes linéaires du modèle de Langmuir [22].

Langmuir	Equation non Linéaire	L' équation linéaire	Tracé
Langmuir I	$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/Q_e = (1/Q_{\max}) + (1/(K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e))$	$1/Q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir II		$C_e/Q_e = (1/K_L \cdot Q_{\max}) + (C_e/Q_{\max})$	$C_e/Q_e$ vs $C_e$
Langmuir III		$C_e/Q_e = Q_{\max} - (1/K_L) Q_e / C_e$	$Q_e$ vs $Q_e/C_e$
Langmuir IV		$Q_e / C_e = K_L Q_{\max} - K_L Q_e$	$Q_e / C_e$ vs $Q_e$
Langmuir V		$1/ C_e = (K_L Q_{\max}) 1/Q_e - K_L$	$1/C_e$ vs $1/Q_e$

Il existe plusieurs propriétés fondamentales de l'isotherme de Langmuir qui peuvent être exprimées en termes de coefficient d'équilibre  $RL$ , qui est une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, calculé selon l'équation suivante [26] :

$$RL = 1 / (1 + (1 + KL \cdot C_0)) \quad (II.4)$$

La valeur  $RL$  indique la nature d'adsorption :

Si  $RL=0$  l'adsorption est favorable.

Si  $RL > 1$  l'adsorption est défavorable.

Si  $RL = 1$  l'adsorption est linéaire favorable.



**Figure. II. 7 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir [27].

### II.2.5.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, simple et empirique, est le plus largement utilisé. Elle est considérée comme s'appliquant à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibilité d'interaction entre molécules adsorbées [34]. Il est également utilisé lorsqu'il existe une possibilité de formation de plus d'une monocouche pour l'adsorption sur la surface et que les sites sont hétérogènes avec des énergies de liaison différentes [24]. Suivant l'équation [36] :

$$q_e = KF \cdot C_e^{1/n} \quad (II.5)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de :

$$\ln q_e = \ln KF + (1/n) \ln C_e \quad (II.6)$$

Avec :

$q_e$  : Représenter la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$K_F$  : C'est la constante de Freundlich relative à la capacité de l'adsorbant en (mg/L)

$C_e$  : La concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

$1/n$  : Une constante qui donne une indication de l'intensité de l'adsorption. La relation entre  $K_F$  et la capacité maximale d'adsorption  $q_m$  est:

$$K_F = (q_m / C_0^{(1/n)}) \quad (\text{II.7})$$

En général, des valeurs plus élevées de  $1/n$  ( $0,5 < 1/n < 1$ ) indiquent que l'adsorption est modérée ou faible ( $1/n > 1$ ), tandis que des valeurs plus faible ( $0,1 < 1/n < 0,5$ ) indiquent que l'adsorption est également bonne, répondant à indiquer que si  $1/n$  elle tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [36].

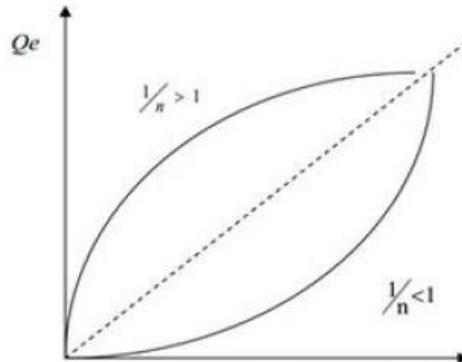


Figure II .8 : Isotherme d'adsorption de Freundlich [27].

### II.2.6. Cinétique d'adsorption

Différents modèles cinétiques ont été utilisés à évaluer le processus d'adsorption. Deux modèles, pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre, sont les plus étudiés à pour modéliser la cinétique d'adsorption et de déterminer certains paramètres cinétiques par exemple la quantité adsorbée à l'équilibre et la constante de vitesse.

**II.2.6.1 Modèle cinétique pseudo-première ordre (modèle Lagergren)**

Dans ce modèle, on a supposé que le taux d'absorption au temps t est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité,  $q_t$ , adsorbée à ce stade moment et que l'adsorption est réversible [22].

Ce modèle a été proposé par Lagergren qui l'a exprimé par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \text{ (II.8)}$$

Avec :

$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant (mg/g).

$K_1$  : C'est une constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min).

$q_e$  : La quantité de matière adsorbée à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites :

$$q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_t, \text{ devient: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - (K_1/2,303).t \text{ (II.9)}$$

**II.2.6.2. Modèle du cinétique pseudo-deuxième ordre**

Une expression également souvent utilisée est l'expression de pseudo-second ordre. Ce le modèle suggère l'existence d'adsorption chimique, qui est l'échange d'électrons par exemple entre molécule adsorbée et adsorbant solide [24]. L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [22].

Il est suivi de la relation suivante :  $\frac{dq_e}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \text{ (II.10)}$

Avec :  $-K_2$  c'est une constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>).

En intégrant l'équation pour les conditions aux limites  $q_t = 0 \text{ à } t = 0 \text{ et } q_t = q_t \text{ à } t = t$ , on trouve :

$$1/q_t = (1/K_2 q_e^2) + (1/q_e).t \text{ (II.11)}$$

**II.2.7. Les facteurs influençant l'adsorption**

Il existe plusieurs paramètres et propriétés, de l'adsorbant et de l'adsorbât, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants.

- **Nature de l'adsorbat**

Les adsorbants sont classés en :

-Polaires, il se caractérise par une adsorption sélective, car les adsorbants polaires adsorbent les électrolytes [22].

-Non polaire, il a une plus grande affinité pour les matériaux non polaires comme le charbon, talc, du graphite [22].

Selon la règle de TRUBE : l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues. Selon la règle de LUNDENIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, meilleure est son absorption. » [21].

- **Le pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans l'étude de l'adsorption en raison de sa possibilité d'affecter le mécanisme d'adsorption et les adsorbants [36]. Cela a un impact significatif sur les propriétés d'adsorption, car les meilleurs résultats sont souvent obtenus au pH le plus bas, cette propriété est obtenue en adsorption des substances moléculaires ou acides [21].

- **Tempe d'équilibre**

D'un point de vue économique la détermination du temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants dans tous les systèmes de traitement des eaux polluées [21].

- **La concentration initiale d'adsorbât**

La concentration initiale de polluant affecte la capacité d'adsorption [21].

- **La masse d'adsorption**

Déterminer la quantité de masse suffisante nécessaire pour qu'un matériau adsorbe un contaminant spécifique est essentiel dans toute étude d'adsorption .il joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption et dans le coût de l'adsorbant [21].

### **II.3.Les adsorbants**

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants (Tableau II.3). Ce pendant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants

industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), atteignant même quelques milliers de ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Les adsorbants les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

**Tableau II.3 :** Principales caractéristiques physiques des adsorbants [25].

<b>Adsorbant</b>	<b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>Taille des pores (nm)</b>	<b>Porosité interne(%)</b>	<b>Masse volumique apparente (<math>\text{kg}/\text{m}^3</math>)</b>
<b>Charbon actif</b>	400 à 2000	1,0 à 4,0	40 à 80	300 à 600
<b>Zéolithes</b>	500 à 800	0,3 à 0,8	30 à 40	600 à 750
<b>Gels de silice</b>	600 à 800	2,0 à 5,0	40 à 50	700 à 800
<b>Alumines actives</b>	200 à 400	1,0 à 6,0	30 à 60	800 à 950
<b>Adsorbants à base de polymère</b>	100 à 700	4,0 à 5,0	40 à 60	400 à 700

**II.3.1. Les Charbons Actifs**

Le Charbon Actif (figure II.9) est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il contient des cavités ou des canaux appelés pores. Il est utilisé dans l'industrie pour purifier les liquides. C'est un adsorbant fabriqué et largement utilisé dans l'industrie. Il est obtenu par des processus de carbonisation suivis de l'activation de diverses matières carbonées, pare exemple le bois, les noix de coco, aussi les déchets agricoles tels que les noyaux de dattes [27].



**Figure II.9 :** Charbon actif

**II.3.1.1. Origine, préparation et utilisations****A) Origines****❖ Origine végétale**

De nombreux produits d'origine végétale peuvent intervenir dans le processus de synthèse charbon actif sous diverses formes :

- Déchets agricoles inutilisables, tels que noyaux de fruits, coques de noix de coco et lies de noix de coco canne à sucre, noyaux de dattes.
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois, exemple : bouleau, chêne, eucalyptus, lignite
- Coques de paille et de céréales, par exemple blé et riz [28].

**❖ Origine animale**

Le charbon actif est obtenu principalement à partir d'os d'animaux, mais aussi de leur sang et de leur chair.

**❖ Origine minérale**

La grande majorité du charbon actif est obtenue à partir de matériaux combustibles tels que le charbon minéral (houille et coke) ou la tourbe.

**B) Préparation**

**1- La pyrolyse :** C'est la synthèse thermique de matières organiques sous vide ou sous atmosphère inerte (utilisant généralement de l'azote) à des températures allant de 400 à 1000°C. Les atomes hétérogènes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'influence de la chaleur et la substance s'enrichit en carbone. Les atomes de carbone sont situés dans des couches aromatiques ayant une certaine structure planaire. Ces feuilles se disposent alors de manière irrégulière, laissant des espaces entre elles. Ces lacunes donnent lieu à la porosité initiale du produit carbonisé. Les différents paramètres qui déterminent la qualité, les caractéristiques et les propriétés et le rendement du carbonisât sont [27] :

- La vitesse du chauffage du four.
- La température finale de pyrolyse.
- Le temps de résidence dans le four.

- La nature du matériau de départ.

Ce produit de carbonatation présente généralement une porosité peu développée et ne peut être utilisé comme absorbant sans un traitement d'activation supplémentaire qui augmente significativement sa surface spécifique.

## **2- L'activation :**

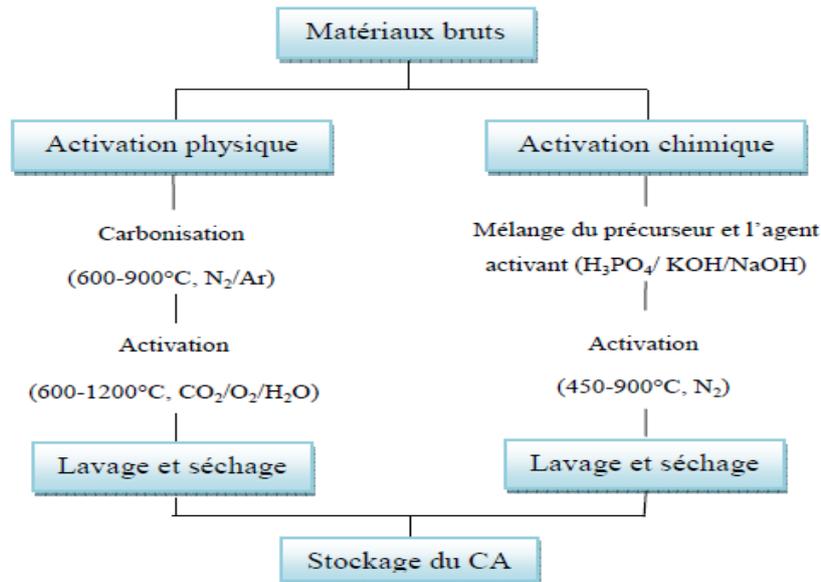
Le but de l'activation est d'élargir la structure poreuse en éliminant le goudron qui obstrue les pores et en créant des fonctionnalités de surface (généralement oxydantes) qui provoquent des interactions entre les molécules solides et les molécules adsorbées. Cela peut être physique ou chimique.

### **2.1. Activation physique :**

Permet de développer des pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 600 °C et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO<sub>2</sub> ou d'un mélange de ces gaz [27].

### **2.2. Activation chimique :**

Le traitement chimique est réalisé en imprégnant le produit de base avec une solution concentrée d'un agent hautement oxydant ou siccatif (acide phosphorique, chlorure de zinc, etc.), puis le matériau subit une décomposition thermique entre 400°C et 800°C en l'absence de l'air, puis est lavé. Et le séchage. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. Le degré d'imprégnation du comburant détermine la structure poreuse finale (Figure II.10).Après activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly-dispersée : Les pores ont des formes et des tailles différentes, et la répartition des pores dépend de la nature de la matière première, mais également des conditions d'activation, de sorte que les propriétés physiques et chimiques du carbone pour la même matière première peuvent différer [27].



**Figure II. 10.** Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [29].

### C) Utilisation :

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines, tel que la filtration par exemple dans les systèmes de filtration de l'air contaminé, filtration des polluants organiques (notamment traitements médicaux) et la désinfection de l'eau potable (le charbon actif retient un grand nombre de composés produits organiques, tels que les pesticides. Cet usage représente 20% du marché mondial). Aussi utilisé dans l'industrie comme stockage d'hydrogène (nano fibres de carbone ou dérivés du charbon), extraction de l'or des minerais (fixation sur charbon actif) .dans chimie utilisé pour l'élimination des hydrocarbures dans l'eau et traitement des effluents liquides. Le charbon actif a été largement utilisé dans le traitement des eaux usées, l'impact de l'industrie des colorants synthétiques en est un bon exemple [30].

#### II.3.1.2. Classification :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en extrudé, soit en grains, soit en poudre.

##### a) Le Charbon actif Extrudé

Le charbon Actif extrudé est couramment utilisé dans les applications en phase gazeuse car faible perte de charge et faible teneur en poussières, de sa grande résistance mécanique. Il se caractérise également par des formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 à 5 mm [33].

##### b) Le charbon actif en grain

Le charbon actif est utilisé en grains CAG, de 0,5 à 6 mm de diamètre, sous forme de couche filtration. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse (Tableau II.4). L'eau à traiter traverse en continu la colonne et est progressivement débarrassée des matières polluantes (micropolluants organiques) au fur et à mesure qu'elle rencontre des fractions de CAG de moins en moins saturées, donc de plus en plus activées [32].

**Tableau II.4 :** Les avantages et les inconvénients du charbon actif en grain [27].

Avantages	Inconvénients
Il contient un grand nombre de matériaux produits chimiques en même temps	La cinétique d'adsorption est lente.
Le choix du type de charbon actif est également un facteur déterminant de l'efficacité de l'élimination.	Une durée de vie limitée.
Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité	<b>Coût:</b> Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granule plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants
Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.	<b>Déchets dangereux :</b> tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas

**c) Le Charbon Actif en poudre**

Le charbon actif en poudre CAP (figure II.11) est un réactif pulvérulent avec une granulométrie très fine allant jusqu'à 10 à 50 µm. Sa densité varie en fonction de la fluidisation et de la pression du matériau [32]. C'est le principal carbone utilisé dans ces applications flux de traitement en phase liquide et gazeuse [33].



**Figure II. 11.** Charbon actif en poudre.

**Tableau II.5 :** Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre [27].

Avantages	Inconvénients
L'adsorption est si rapide que.une grande partie de la surface de contact disponible directement	La détection des pics de contamination pose problème et la concentration appliquée est Limité
Il est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé	Difficulté à supprimer les traces récentes impuretés sans trop en ajouter grande quantité de poudre de charbon actif
Des quantités supplémentaires peuvent être disponibles ajouté en cas de pic de pollution temporaire ou accidentelles	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré lorsqu'il est mélangé à des boues hydroxyde

### II.3.2.Généralités sur les noyaux de dattes

Le fruit du palmier dattier a plusieurs formes différentes .Il peut être rectangulaire, allongé ou rond, elle est constitué d'un noyau solide qui représente 7 à 30 % du poids de la datte. Les dimensions des noyaux de dattes varient considérablement, allant de 0,5 à 3 cm de longueur et de 0,4 à 2 grammes en poids, selon la variété. Sa couleur va du blanc jaunâtre au noir, en passant par l'ambre,

le rouge et le brun plus foncé. Aussi compose d'un album à oreilles blanc solide protégé par une coque en cellulose (Figure II.12) [31].

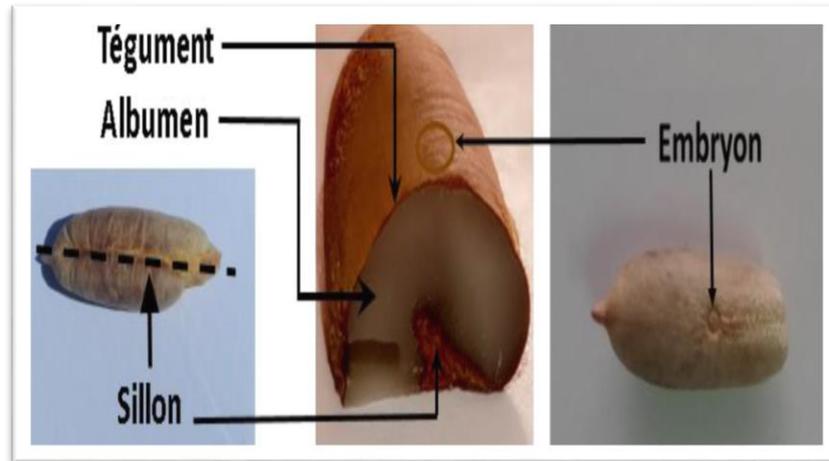


Figure II. 12. Noyau de dattes du palmier dattier [37].

Tableau II.6 : Composition biochimique des noyaux des dattes [37].

Constituants	Teneur (%)
Eau	6.46
Cellulose	16.20
Glucides	62.51
Protides	5.22
Lipides	8.49
Valeur fourragère	1.1
Cendres	1.12

Il existe de nombreux travaux de recherche l'objectif est valorisation des noyaux de dattes par exemple sous forme d'acide acétique aussi charbon actif et comme alimentation de bétail.

### II.3.2.1. Classification des dattes

La consistance de la datte est variable, selon cette caractéristique, les dattes sont réparties en trois catégories : dattes molles, dattes demi-molles et dattes sèches de consistance dure.

- a) **Dattes molles** : le taux d'humidité est supérieur ou égal à 30%, et cela dépend des sucres Les invertases (fructose, glucose) comme Ghars [26].
- b) **Les dattes demi-molles** : de 20 à 30% d'humidité, elles occupent une position Intermédiaire. Il s'agit des dattes à base de saccharose, par exemple Deglet-Nour [26].
- c) **Les dattes sèches** : dures, avec moins de 20% d'humidité, riche en saccharose. Elles ont une texture farineuse, par exemple Mech Degla [26].

**II.3.2.2. Les travaux réalisés sur l'adsorbant**

Les recherches sur l'élimination des nitrates de l'eau dépendent de l'utilisation de méthodes physiques et chimiques notamment du processus d'adsorption, en conséquence, une gamme large et différente d'adsorbants[33] a été utilisée et différents types de charbon actif ont été étudiés. Parmi les travaux étudiés figurent les suivants :

Une étude réalisée par [38] au niveau du laboratoire LARHYSS (Université de Biskra) a été consacrée à l'élimination des nitrates en solutions synthétiques et en eau de forage par adsorption sur la bentonite brute de Maghnia et par la même bentonite à l'état activée par l'acide sulfurique à 110 °C.

De nombreuses études, dans le domaine de traitement des eaux, ont abordé le principe de l'adsorption sur les argiles telle que la bentonite comme technique d'élimination en solution des nitrates [39].

**II. 4. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons pu faire une description sur le phénomène d'adsorption à partir des données bibliographiques citées. Il nous a été possible de définir l'adsorption et le principe de ce phénomène, et de différencier entre l'adsorption de type physique et de type chimique, ainsi que ses principaux mécanismes en passant par la cinétique et leurs modèles ainsi que les isothermes d'adsorption à deux paramètres (Langmuir et Freundlich) et qui nous renseignent sur la capacité de rétention des adsorbants et le mode d'adsorption vis à vis des polluants des eaux. Nous avons présenté des données générales sur le charbon actif et sur ceux préparés à partir des noyaux de dattes comme des matériaux adsorbants dans le domaine du traitement des eaux.

# **PARTIE II: ETUDE EXPÉRIMENTALE**

# **CHAPITRE I : MÉTHODES ET MATÉRIELS**

## **I.1.Introduction**

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. Pour cela, nous aborderons en détail la préparation de notre adsorbant préparé à partir des noyaux de dattes. L'influence de différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination des nitrates a été étudié entre autres: Le pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale des nitrates. Les essais d'adsorption ont été réalisés sur solutions synthétiques et une application de ce procédé a été réalisée sur les eaux usées de la ville de Biskra.

## **I.2. Préparation du charbon actif à base de Noyaux de dattes (variété Deglet-nour)**

### **I.2.1. Les étape de préparation des noyaux de dattes**

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

Dans le but de valoriser les matériaux locaux en charbon actif, nous avons utilisé les noyaux de dattes provenant de région du sud-est Algérien (Biskra, Tolga) qui sont des oasis connue par la très bonne qualité de ses dattes. Tolga est une ville et daïra située dans la wilaya de Biskra dans le nord-est du Sahara algérien (Figure 1).

Elle est des cités les plus anciennes des Ziban, elle fait figure de capitale locale du Zab Gharbi. Elle est surtout connue pour sa variété de dattes, appelée Deglet Nour. Le traitement des noyaux de dattes collectées comporte 4 étapes physiques qui sont : le lavage, le séchage, le broyage et finalement le tamisage (figure I.1).

#### **1- Collecte, lavage et séchage**

A cette étape, nous lavons les noyaux de dattes à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les matières et séchés dans l'étuve à 105°C pendant 24 heures.

**2- Broyage et tamisage:** Les noyaux de dattes sèches sont broyés à l'aide d'un broyeur REACH puis tamisés aide au tamis.



Collecte des noyaux

Séchage

Broyage

**Figure I.1 :** Les étapes de préparation des noyaux de dattes

### I.2.2. L'activation chimique

L'activation du charbon se fait par action d'un agent activant sur un matériau carboné à une température donnée durant un temps donné. Cette opération donne lieu à un matériau plus poreux. Ces pores sont créés par consommation interne et non pas par gonflement de la matrice du matériau. L'action du charbon actif sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur la surface du charbon actif. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Nous avons utilisés l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à différentes concentrations (10%, 30%, 50%) comme agent activant, on a imprégné une masse de 5 g de broyât de noyaux des dattes. Le mélange est mis à l'agitation pendant 3h puis filtré. (figure I.2).

**Figure I.2 :** Activation du broyât des noyaux de dattes

### I.2.3. La carbonisation

La carbonisation est réalisée dans l'enceinte d'un Four à moufles pré-chauffé à 1000 °C, le broyat de dattes activé obtenu est mis dans des creusés. Cette température est maintenue pendant une durée de 1 heure pour obtenir un résidu sec exempt de résines ou autres composés non carboné. Les charbons activés sont lavés à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH (6.5 à 7) neutre puis séchés à l'étuve à une température de 110 °C pendant 24h.

### I.3. Analyse des spectres IRTF des charbons étudiés

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen ( $4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$ ) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que :

La symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,...etc (Figures I.3 et I.4).

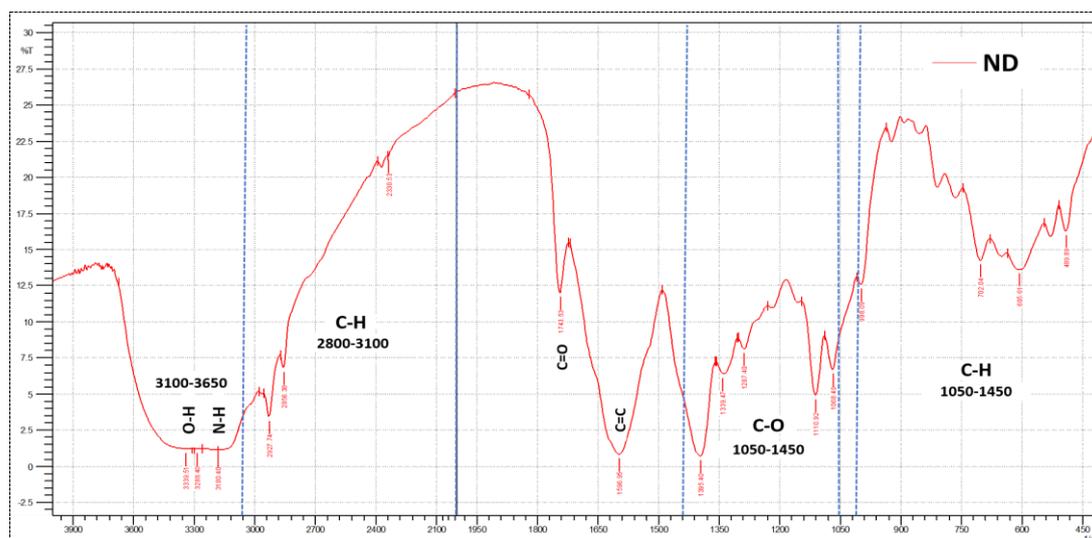
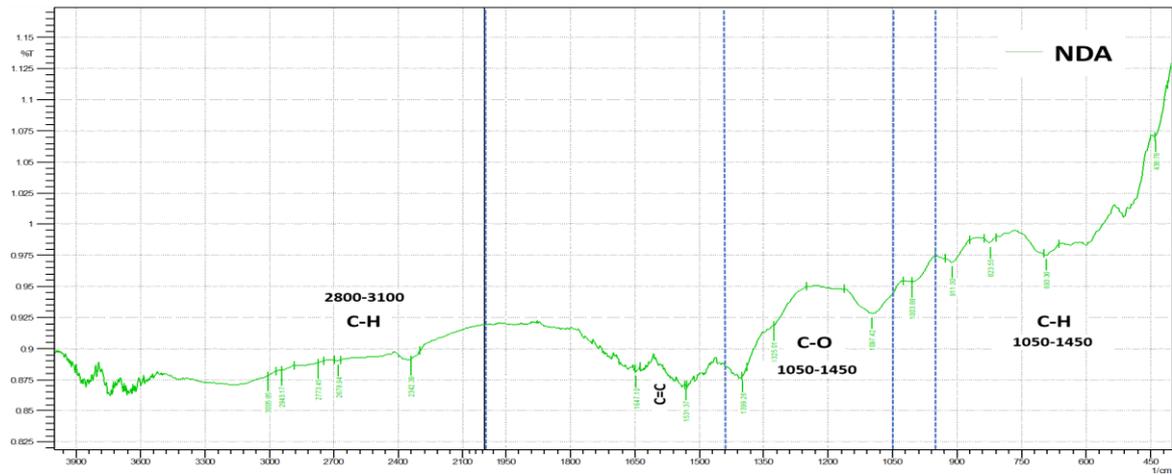


Figure I.3 : Analyse des spectres IRTF du charbon brut (ND) préparé à partir des noyaux de dattes



**Figure I.4 :** Analyse des spectres IRTF du charbon actif (NDA) préparé à partir des noyaux de dattes

En analysant les spectres IRTF des deux charbons, on peut remarquer des pics autour de  $3400\text{ cm}^{-1}$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  qui indiquent les vibrations O-H et C-H, respectivement. Les pics observés entre  $1750\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$  montrent la bande C=O des groupes carbonyles. Les pics entre  $1400$  et  $1111\text{ cm}^{-1}$  représentent la bande C-O que l'on trouve dans les esters, les phénols et les éthers. Les bandes observées entre  $1069\text{ cm}^{-1}$  et  $500\text{ cm}^{-1}$  sont dues au mode de déformation hors plan de C-H pour les cycles aromatiques des alcènes [40].

Les spectres FTIR du charbon actif préparé montrent qu'il y a des bandes C-O C=O et  $\text{CH}_3$  dans la structure du charbon actif. Ces bandes confirment l'existence de groupes carbonyle, lactone, aldéhyde et carboxyle sur la surface du charbon actif [41]. L'activation des noyaux de dattes avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conduit à la diminution et finalement à la disparition du pic de  $3400\text{ cm}^{-1}$  qui est dû à la bande O-H (hydroxyle). Les spectres FTIR montrent que le charbon actif préparé est riche en groupes fonctionnels acides. Ces groupes fonctionnels sont les sites d'adsorption disponibles sur la surface du charbon actif et leur existence entraîne une augmentation de sa capacité d'adsorption.

#### **I.4. Préparation et dosage des Nitrates**

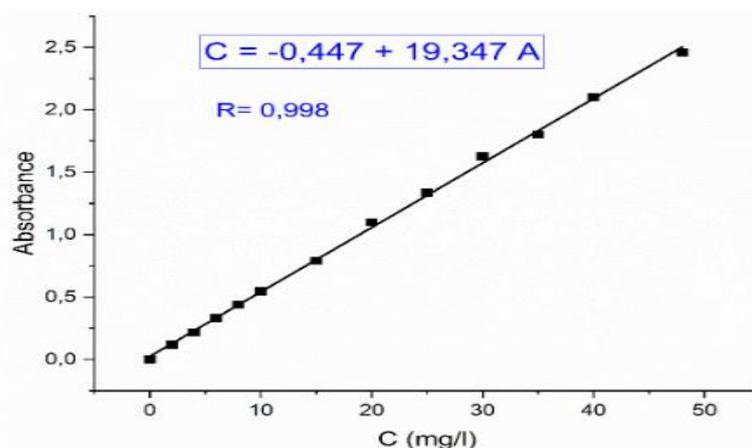
Afin d'étudier l'effet de la teneur initiale des nitrates sur l'efficacité du procédé et d'étudier les isothermes d'adsorption, une solution mère de nitrates de  $1000\text{ NO}_3\text{ mg/l}$  a été préparée en faisant dissoudre le nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) dans l'eau distillée. Des dilutions ont été préparées à partir de cette solution.

- **La courbe d'étalonnage de Nitrate**

Le dosage de nitrate a été fait par spectrophotométrie en UV (Franck Rejsek2002), par l'utilisation d'un spectrophotomètre, la mesure de l'absorbance en UV à 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates d'une eau. La courbe d'étalonnage a été établie par mesure de l'absorbance d'une série des solutions étalons de nitrate (0 – 48 mg/l) en eau distillée. Les valeurs d'absorbances ainsi obtenues sont présentées graphiquement afin d'obtenir l'équation de la courbe d'étalonnage (Tableau I.1 et figure I.5) : **Absorbance ( $\lambda=220$  nm) = f (Concentration en  $\text{NO}_3^-$ ).**

**Tableau I.1 :** La gamme d'étalonnage pour des nitrates par spectrophotométrie UV

<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l)</b>	0	2	4	6	8	9	10	15	20	25	35	40	48
<b>Absorbance</b>	0	0.119	0.216	0.332	0.439	0.547	0.790	1.098	1.336	1.624	1.801	2.100	2.458



**Figure I.5 .**La courbe d'étalonnage des nitrates

### **I.5.Description des essais d'adsorption des nitrates**

Différents essais ont été effectués afin de permettre d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur l'élimination des nitrates sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes. Nous avons testés l'effet de (temps de contact, la masse, le pH et la concentration initiale).

#### **I.5.1. Effet du temps de contact**

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur l'adsorption. La concentration initiale en nitrate dans la solution

synthétique d'eau distillée a été fixée à 40 mg/l puis on ajoute une dose de l'adsorbant de 0.1g. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution des nitrates restant en solution. L'évolution de la cinétique d'adsorption des nitrates est suivie en prélevant des échantillons toutes les 30 minutes à 4h).

### I.5.2. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié en utilisant un pH-mètre (figure I.6), il est réalisé sur des échantillons de 50 ml d'eau distillées de nitrate à une concentration de 40mg/l et 0.1g de charbon actif. Le pH des solutions a été ajusté sur les valeurs allant de(2 à10) , en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les solutions ont été ensuite agitées pendant 3 heures .



**A) Préparation des solutions**

**B) Ajustement du pH**



**B) Agitation**

**D) Filtration**

**Figure I.6:**pH mètre et les solutions de différents pH

### I.5.3. Effet de la masse

L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption des nitrates, consiste à varier la masse de l'adsorbant de (0,02 à 0,2 g). Les solutions ont été ensuite agitées pendant 3 heures puis filtrées et dosées.

### I.5.4. Effet de la concentration initiale

Les essais ont été réalisés sur des échantillons de 50 ml d'eau distillées de nitrate avec une variation de la concentration de nitrates allant (20 à 120 mg/l) et 0.1 g de charbon actif avec ajustement de pH=2. Les solutions ont été ensuite agitées pendant 3 heures puis filtrées et dosées (Figure I.7).



**Figure I.7:** Variation de la concentration initiale des nitrates

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

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

$$q_e = (C_0 - C_e) / m \cdot V$$

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

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

### **I.6. Les caractéristiques des eaux usées domestiques**

Les eaux usées domestiques ont été prélevées du rejet de la ville de Biskra. Ces eaux sont déversées sans traitement préalable dans le milieu naturel (Figure I.8). Les caractéristiques physico-chimiques de ces effluents sont illustrées dans le tableau I.2.



**Figure I.8:** Le rejet de la ville de Biskra

**Tableau I.2:** Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées

<b>Les paramètres</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeurs</b>
<b>pH</b>	<b>–</b>	<b>7.98</b>
<b>Conductivité</b>	<b>ms/cm</b>	<b>3.5</b>
<b>Température</b>	<b>° C</b>	<b>19</b>
<b>Nitrates</b>	<b>Mg/l</b>	<b>74.16</b>
<b>Phosphates</b>	<b>Mg/l</b>	<b>27.67</b>
<b>DBO<sub>5</sub></b>	<b>Mg/l</b>	<b>90</b>
<b>DCO</b>	<b>Mg/l</b>	<b>38.4</b>

#### **I.6.1. Dosage de la DBO<sub>5</sub>**

##### **1- Principe de la méthode manométrique :**

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation, reliée à un manomètre à mercure ou fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (oxytop). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, est placé dans un réfrigérateur maintenu à 20°C. On suit ensuite, en fonction du temps, soit tous les jours pendant 5 jours pour la DBO<sub>5</sub>, la consommation d'oxygène, qui se traduit par une diminution de la pression d'air. On procède enfin à la correction de la mesure par un facteur correctif qui dépend de la quantité d'échantillon prélevée et de la gamme de mesure souhaitée.

**2- Mode opératoire**

Mesurer la quantité désirée (cf. tableau ci après) avec le ballon jaugé de trop-plein et verser dans la bouteille propre (Figure I.9);

- Introduire le barreau magnétique dans chaque bouteille;
- Ajouter une pincée de l'allyle thio-urée;
- Mettre une pastille d'hydroxyde de potassium dans chaque bouchon intérieur.
- Visser sans fermer hermétiquement le bouchon;
- Mettre sur le système d'agitation à 20°C;
- Laisser s'établir l'équilibre pendant 30 mn et fermer hermétiquement le bouchon;
- Relever les valeurs après 5 jours (système Oxytop);



**Figure I.9 :** Appareil de mesure de la DBO<sub>5</sub>

**Tableau I.3 :** Les facteurs de conversion de la DBO<sub>5</sub> en fonction du volume de prise

Portée de mesure	Quantité	Facteur
0-40	432 ml	1
0-80	365 ml	2
0-200	250 ml	5
0-400	164 ml	10
0-800	97 ml	20
0-2000	43.5 ml	50
0-4000	22.7 ml	100

**I.6.2. Dosage de la DCO (Méthode par le dichromate de potassium) (Méthode N°1)**

Cette méthode est applicable aux eaux dont la DCO est comprise entre 30 et 700 mg/l. La concentration en chlorure ne doit pas dépasser 2000 mg/l. Une dilution de l'échantillon s'impose dans le cas où ces limites maxima seraient atteintes.

**1- Travail à réaliser**

- Introduire 1.5 ml de solution de digestion dans un tube de digestion. Ajouter 2.5 ml d'échantillon d'eau, agiter. Ajouter 3.5 ml de solution catalytique. Fermer les tubes et bien agiter sans verser les tubes (Attention : Température très élevés !).
- Préparer de la même façon un test blanc et un test zéro en utilisant 2.5 ml d'eau distillée.
- Le tube sera placé dans le réacteur et chauffés à 105 0C pendant 2 heures. Laisser refroidir.
- Transférer le contenu des tubes dans des erlenmeyers de 100 ml, rincer les tubes et ramener le volume total à 25 ml.
- Ajouter quelques gouttes de Féroïenne, bien agiter

**2- Réactifs**

**1/Solution de digestion :** Dissoudre 12.25 g de dichromate de potassium (séché à 140 0C) et 33.3 g de sulfate de Mercure (40 g) dans à peu près 500 ml d'eaux distillées. A cette solution, ajouter 167 ml d'acide sulfurique concentré, doucement en tout refroidissant. Compléter à 1 litre avec de l'eau distillée bien mélangée.

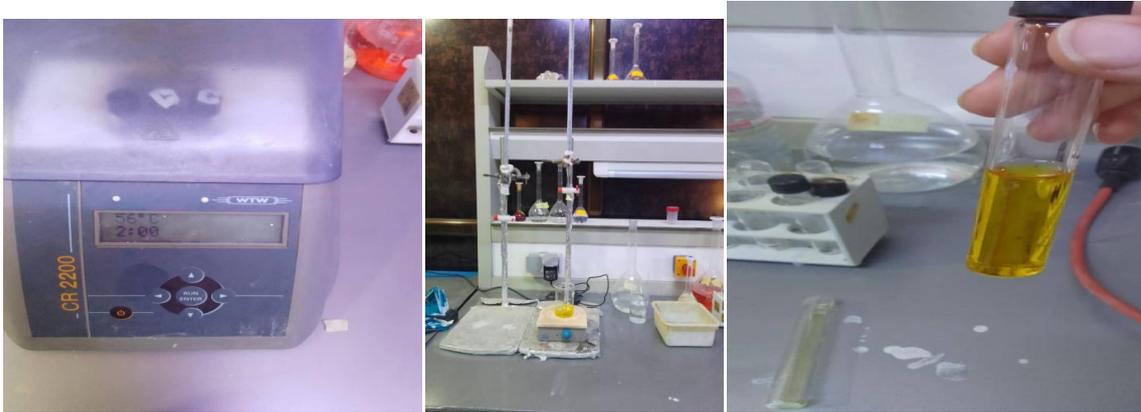
**2/ Solution catalytique :** Dissoudre 22 g de sulfate d'argent dans 2.5 l d'acide sulfurique. Pour un bon mélange laisser toute une nuit.

**3/ Solution de sel de Mohr (N/40) :** Dissoudre 9.8 g de sel de Mohr dans à peu près 80 ml d'eau distillées et 25 ml d'acide sulfurique. Transférer dans une fiole de 1 L et diluer à 1 L. Mélanger.

**4/ solution d'indicateur de Ferroïne:** Dissoudre 9.8 g de sulfate de Fer (7H<sub>2</sub>O) dans à peu près 80 ml d'eau distillées. Ajouter 1.485 g de 1 phenanthroline monohydrate. Agiter jusqu'au complète dissoudre. Diluer à 100 ml avec l'eau.

**3- Dosage**

Poser le bécher contenant l'eau à doser sur l'agitateur magnétique. Plonger le turbulente puis mettre en marche l'agitateur. La burette étant disposée au-dessus du bécher, verser lentement la solution de sel de Mohr jusqu'à le changement de la coloration permanente de la solution (dans les deux tubes) (Figure I.9).



**Figure I.10:** Dosage de la DCO

### **I.6.3. Dosage des phosphates par méthode spectrométrique ISO 6878(F)**

#### **1- Principe:**

Formation milieu en acide d'un complexe avec le molybdate d'ammonium et tartrate double d'antimoine et de potassium, réduction par acide ascorbique en un complexe coloré en bleu qui présente deux valeurs maximales d'absorption (l'une vers 700nm, l'autre plus importante à 880nm) (Figure I.10).

#### **2- Réactifs:**

##### **1/réactif mixte:**

A/dissoudre 13g d'hyptamolybdate d'ammonium dans 100ml d'eau distillée

B/dissoudre 0.35g de tartrate d'antimoine dans 100ml d'eau distillée

C/diluer 150ml d'acide sulfurique concentré avec 150ml d'eau distillée.

Mélanger A+B+C=500ml cette solution est stable pendant 2mois si elle est gardée dans verre brun bien fermé et 4°C.

**2/acide ascorbique:** Peser 10g d'acide ascorbique est dissoudre dans 100ml d'eau distillait cette réactif est stable pendons une semaine.

**3/solution mère** 50mg/l d'ions  $PO_4^{3-}$ : Dissoudre 0.2197g de  $KH_2PO_4$  dans 800ml d'eau distillait +10ml d'acide sulfurique 20%est complète à 1000ml cette réactif est stable pendons une semaine.

**4/solution fille** 2mg/l d'ions  $PO_4^{3-}$ : Diluer la solution mère 50mg/l d'ions  $PO_4^{3-}$  au 20/500ml préparer cette solution au moment de l'emploi.

**3- Appareillage : Spectrophotomètre UV-VISIBLE**



**Figure I.11:** Spectrophotomètre UV-Visible

**4- Courbe d'étalonnage :**

Fille 1mg/l	0	2	4	6	8	10
Eau distillait (m)	40	38	36	34	32	30
Acide ascorbique (ml)	1	1	1	1	1	1
Réactif mixte (ml)	2	2	2	2	2	2
Attendre 10 min						
$[PO_4^{3-}]$ en mg/l	0	0,306	0,612	0,918	1,224	1,530

**5- Mode opératoire :**

Dans une fiole prendre 40 ml d'eau à analyser ajouter 1ml du acide ascorbique et 2ml du réactif mixte, attendre 10min. effectuer la lecture à 880nm .L'apparition de la coloration bleue indique la présence de  $PO_4^{3-}$ .

**I.7. Conclusion**

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

**CHAPITRE II : RÉSULTATS  
ET DISCUSSIONS DE  
L'ÉLIMINATION DES  
NITRATES PAR  
ADSORPTION**

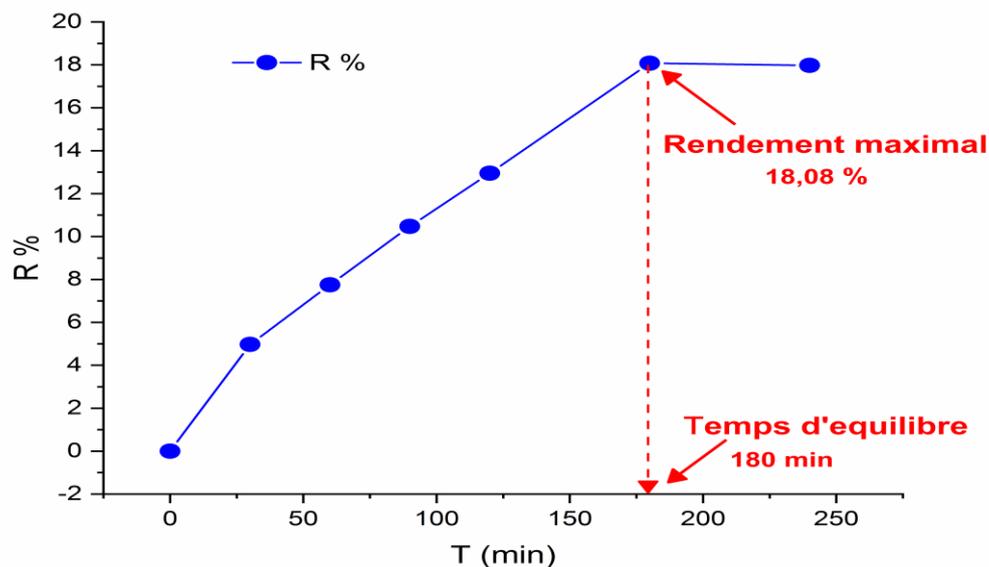
## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

### II.1.Introduction

Comme mentionné dans l'étude bibliographique, l'élimination de différents polluants, notamment les nitrates, peut s'effectuer par divers procédés en particulier l'adsorption. Au cours de ce chapitre, nous allons étudier l'élimination des ions nitrates par adsorption sur un charbon modifié préparé à partir des noyaux de dattes. Différents paramètres réactionnels seront testés en particulier : le temps d'agitation, le pH de la solution, la masse d'adsorbant et la concentration initiale. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mise en jeu.

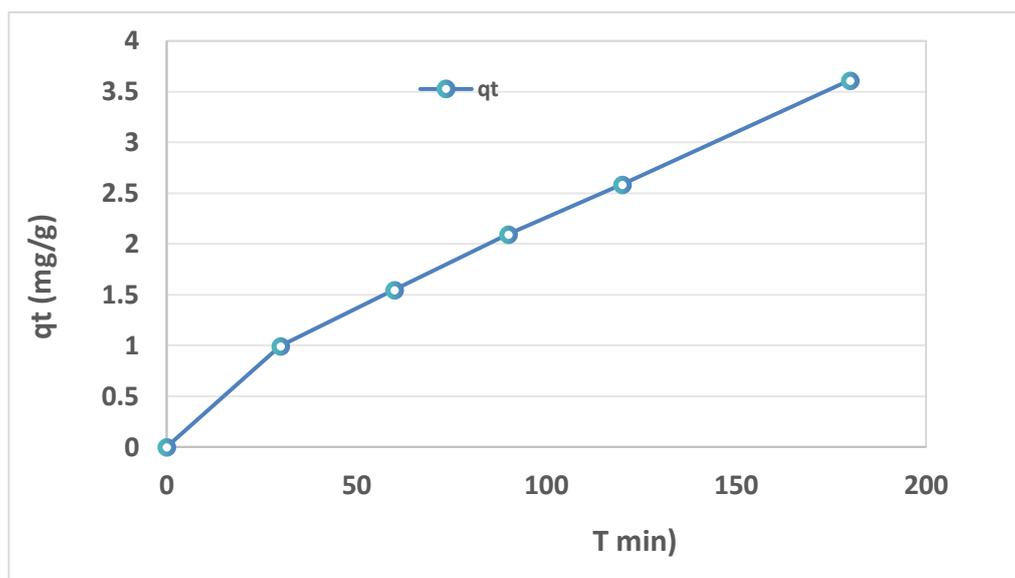
### II.2. Influence du temps de contact

Le suivi de la cinétique d'adsorption des ions nitrates a pu être réalisé en traitant des solutions synthétiques dopées de 40 mg/l de nitrates dans des béchers de 50 ml après addition de 0,1g de l'adsorbant nous avons effectué des prélèvements pendant la période allant de 30 minutes à 4 heures. Les essais de l'étude cinétique ont été étudiés sans ajustement du pH pour le milieu. Les résultats obtenus sont représentés sur la (figure II.1 et II.2) montrent que le rendement d'élimination des ions nitrates augmente jusqu'au temps d'équilibre. Au-delà de ce temps le rendement diminue légèrement. Dans les premières minutes (30 à 180) la cinétique d'adsorption est très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface de l'adsorbant. Nous observons des rendements pour un temps de contact de 180 minutes ( $R\% = 18.08\%$ ) et capacité d'adsorption faible de 3.60 mg/g.



**Figure II.1:** L'effet de temps du contact ( $C_0= 40\text{mg/l}$ ,  $m=0,1\text{g}$ ,  $T= \text{ambiante}$ ,  $\text{pH}= \text{non ajusté}$ )

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption



**Figure II.2:** Evolution de la quantité d'élimination des nitrates en fonction du temps d'agitation

Il existe peu d'études sur le biochar comme adsorbant pour l'élimination simultanée du P et de l'Azote et nitrates. Les résultats présentent généralement une faible capacité d'adsorption. [42] a trouvé avec la même concentration des nitrates une capacité de 8.05 mg/g pour le charbon actif en poudre en eau distillée.

### II.2.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour décrire le transport de l'adsorbât à l'intérieur des particules de l'adsorbant. La régression non linéaire et linéaire ont été effectuées en utilisant la méthode d'essai et d'erreur avec l'aide des fonctions complémentaires du logiciel **Origine Pro2018**. Les données de la cinétique d'adsorption des nitrates sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes ont été réalisées sur deux modèles cinétiques (Modèle de pseudo-premier ordre, modèle de pseudo-second ordre).

#### 1. Modèle de pseudo premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, qui l'a exprimé par la relation suivante.

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

Où :

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

$q_e$  et  $q_t$ : sont la quantité du nitrate adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ (min),respectivement.

$K_1$ : C'est une constante pour le premier ordre (min).

L'ajustement du modèle pseudo premier ordre est présenté par la figure II.3 et les valeurs sont regroupées dans le tableau II.1.

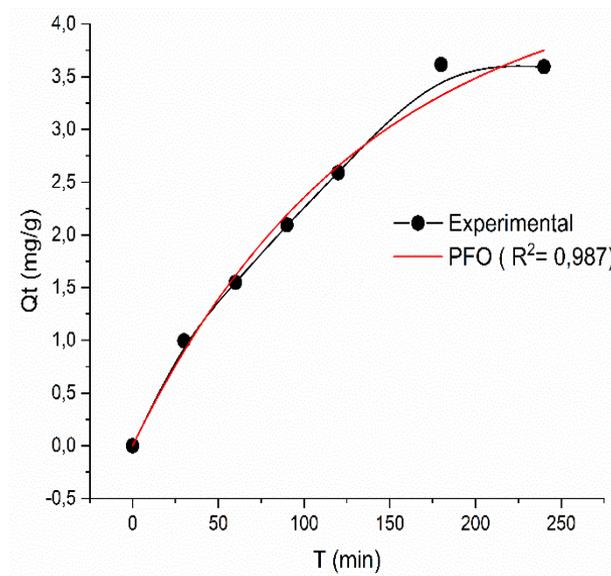


Figure II.3 : Ajustement non linéaire de modèles cinétiques PFO

### 2. Modèle pseudo second ordre

Le modèle non linéaire du pseudo second ordre est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dq_e}{dq_t} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  : sont les quantités de nitrate adsorbé (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$  (min), respectivement

$k_2$  (g/mg.min) est la constante du pseudo second ordre.

L'ajustement du modèle pseudo second ordre est présenté par la figure II.4 et les valeurs sont regroupées dans le tableau II.1.

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

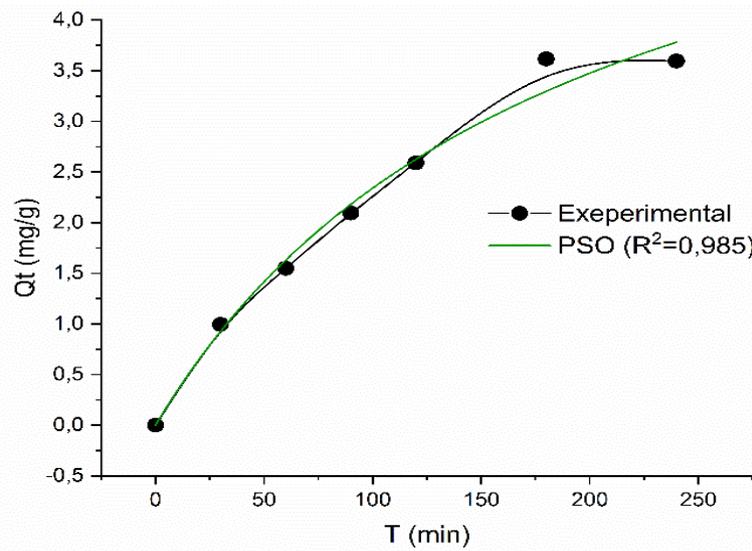


Figure II.4: Ajustement non linéaire de modèles cinétiques PSO

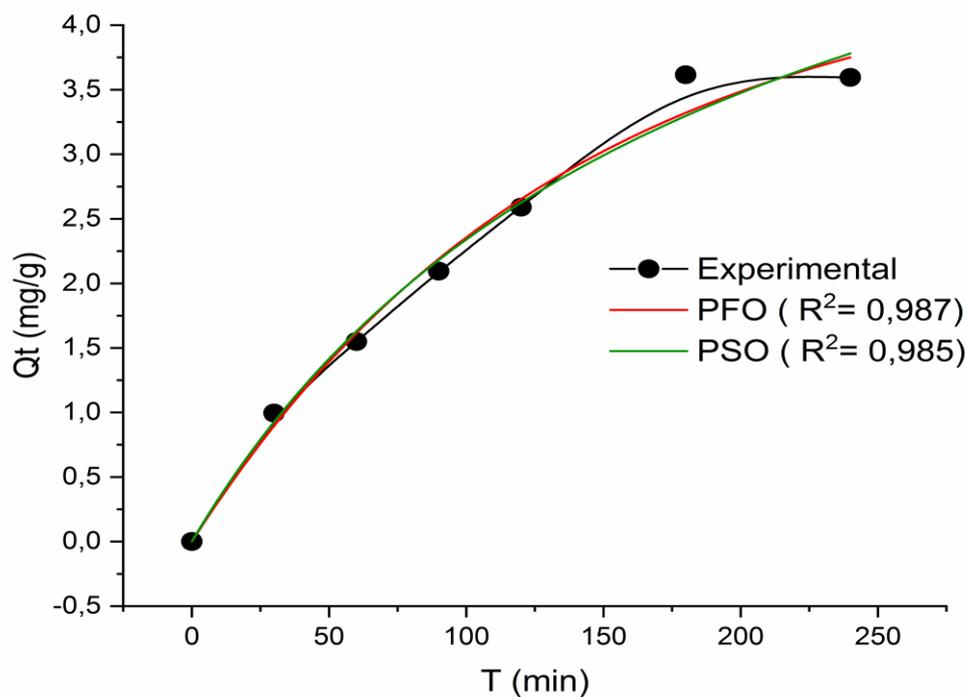


Figure II.5: Exploitation des résultats cinétique selon les modèles

Pseudo premier ordre et Pseudo second ordre

D'après les résultats présentés sur la figure II.5, il apparaît qu'il y a une grande différence entre les capacités d'adsorption théoriques et celles expérimentales dans le modèle pseudo second ordre (tableau II. 1). De ce fait, ce modèle ne permet pas une bonne représentation des

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

données cinétiques. La validité du modèle de pseudo-premier ordre peut être confirmée d'une part par les valeurs élevées des coefficients linéaires et de l'autre part par la concordance entre les capacités expérimentales et celles calculés.

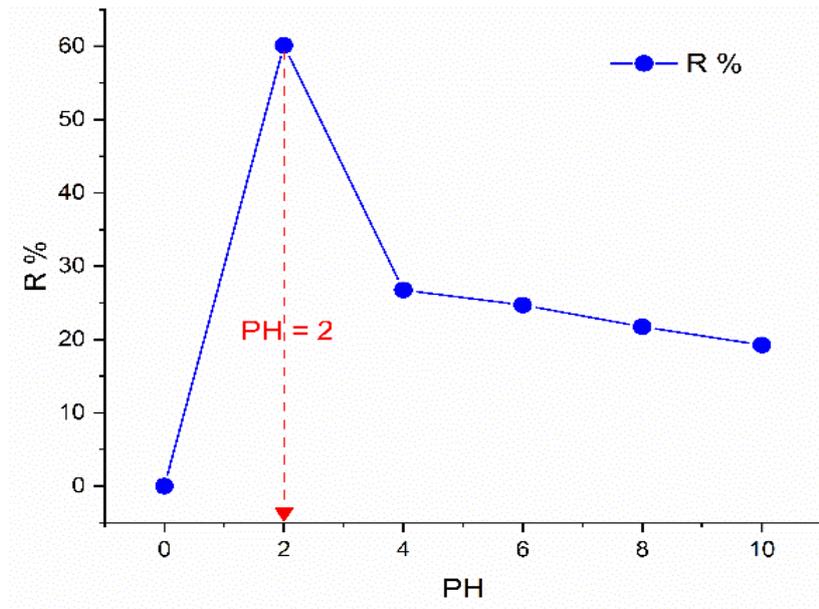
**Tableau II.1 :** Paramètres des cinétiques PFO et PSO d'adsorption du nitrate sur bio adsorbant

Model	Paramètres	Résultats
Pseudo premier ordre	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	3.62
	$Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	4.52
	K1 (l/mg)	0.007
	$R^2$	0.987
	$X^2$	0.02
Pseudo second ordre	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	3.62
	$Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	6.75
	K2 (l/mg)	7.86
	$R^2$	0.985
	$X^2$	0.03

### II.3. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans le processus d'adsorption. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.6. Il est important de noter que la modification de la charge ionique de la surface du charbon actif est liée à la valeur du pH de milieu.

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption



**Figure II.6 :** L'effet du pH de solution ( $C_0= 40\text{mg/l}$ ,  $m=0,1\text{g}$ ,  $t= 180\text{min}$ ,  $T= \text{ambiante}$ )

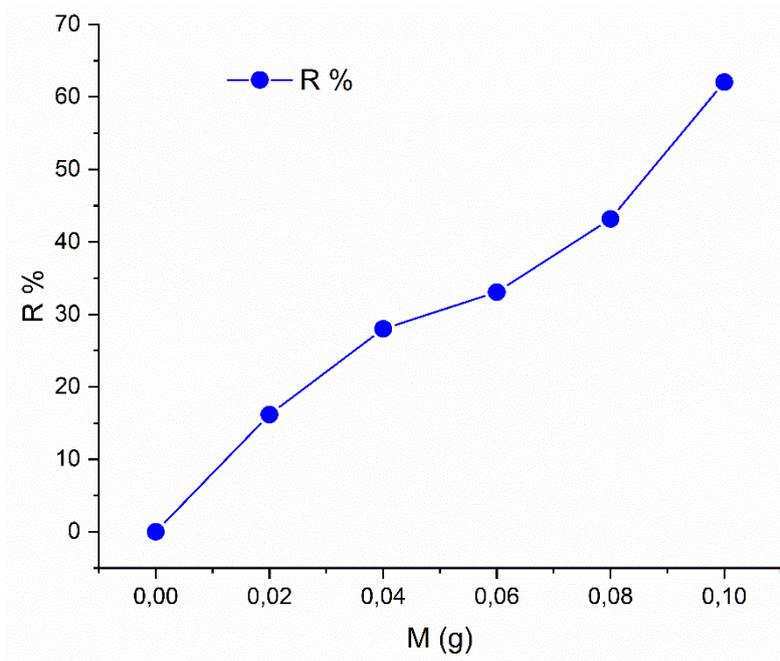
A pH acides, il y'aurait une réduction de la charge négative à la surface du charbon actif résultant à l'excès de protons  $\text{H}^+$  en solution. On constate que les milieux acides sont plus favorables pour l'élimination du nitrate. Nous observons des bons rendements pour un pH de 2 ( $R\% = 60\%$ ). Nos résultats obtenus sont aussi, en accord avec les recherches publiés par [43].

### II.4. Influence de la masse de l'adsorbant

Les résultats obtenus de l'effet de la dose du charbon utilisé avec ajustement du pH des solutions des nitrates sont représentés sur la figure II.7, ces résultats montrent que le rendement d'adsorption de nitrate augmente avec la masse d'adsorbant jusqu'à 0.1g de NDA.

Ces résultats révèlent que l'augmentation de la dose de charbon a entraîné une diminution de la quantité des nitrates adsorbée et ainsi une diminution de la teneur résiduelle en nitrates. Malgré cette diminution, le rendement de rétention des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose du charbon actif.

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption



**Figure II.7:** L'effet de la masse (pH= 2,  $C_0=40$  mg/l,  $t= 180$ min, T= ambiante)

### II.4. Influence de la concentration de nitrate

Nous avons suivi l'efficacité de l'adsorption des nitrates dans l'eau distillée en variant leur concentration initiale entre 20 et 120 mg/l pour une dose fixe de l'adsorbant (0.1g/l). Le temps d'agitation correspond au temps d'équilibre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II.8. Cette figure, montre que les rendements d'élimination des nitrates diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale des nitrates.

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

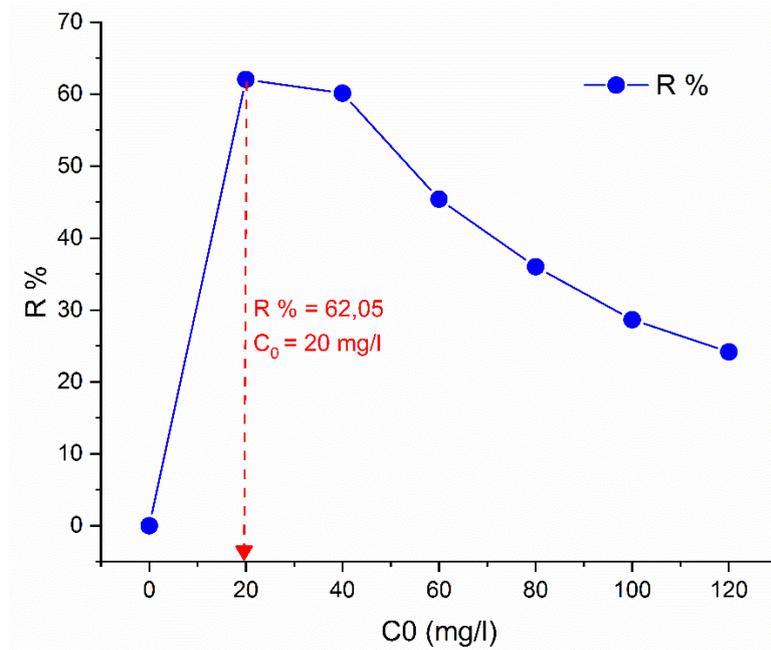


Figure II.8: L'effet de concentration (pH= 2, m=0,1g, t= 180min, T= ambiante)

### II.5. Modélisation les isothermes d'adsorption

Afin d'estimer la validité des modèles isothermes avec les données expérimentales, des équations à deux paramètres à savoir Langmuir (*Langmuir, 1918*) Freundlich (*Freundlich, 1906*) ont été testés (Figures II.9 et II.10). Les équations de ces modèles isothermes sont données dans les tableaux II.2 et II.3.

#### II.5.1. Isotherme de Langmuir

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par:

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

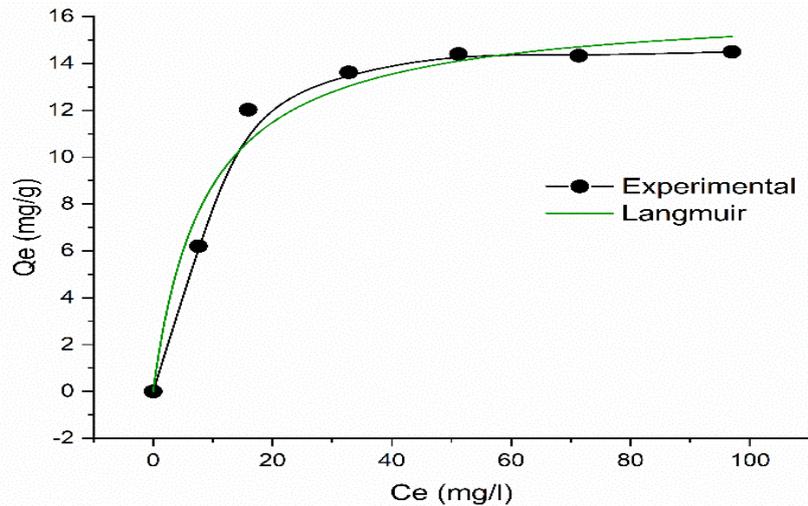
Avec :

- $Q_{\max}$  : La capacité d'absorption maximale (mg/g)

- $K_L$  : Constante de Langmuir. (l/mg),

- $C_e$  : Concentration du nitrate en solution à l'équilibre (mg/l).

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption



**Figure II.9 :** Isotherme Langmuir d'adsorption du Nitrate ( $m = 0.1$  g,  $C_0 = 40$  mg/L, temps de contact = 180 min, pH= 2, T = ambiante).

**Tableau II.2:** Paramètres de modèle Langmuir d'adsorption du Nitrate

$Q_{\max}$	Unité	Valeur
	mg/g	<b>16.51</b>
$K_L$	l/mg	<b>0.114</b>
$R^2$	-	<b>0.973</b>
$X^2$	-	<b>1</b>
$RI$		<b>0.1798</b>

Selon les résultats de la modélisation d'isotherme Langmuir présentés dans le tableau II.2 et la figure II.9 nous remarquons que la quantité maximale d'adsorption de Langmuir est 16.51 mg/g.

L'isotherme de Langmuir peut également être interprétée pour prédire l'affinité entre les nitrates et le CNDA en utilisant le facteur de séparation constant (RL) (sans dimension) du système d'adsorption solide-liquide défini par l'équation suivante [44] :

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

Où  $C_0$  est la concentration initiale de nitrate (mg/L) et  $k_L$  est la constante de Langmuir.

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

- Défavorable si  $RL > 1$ .

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

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

Dans notre étude, la valeur de **RL** est de 0.1798, indiquant ainsi une adsorption favorable des nitrates sur l'adsorbant.

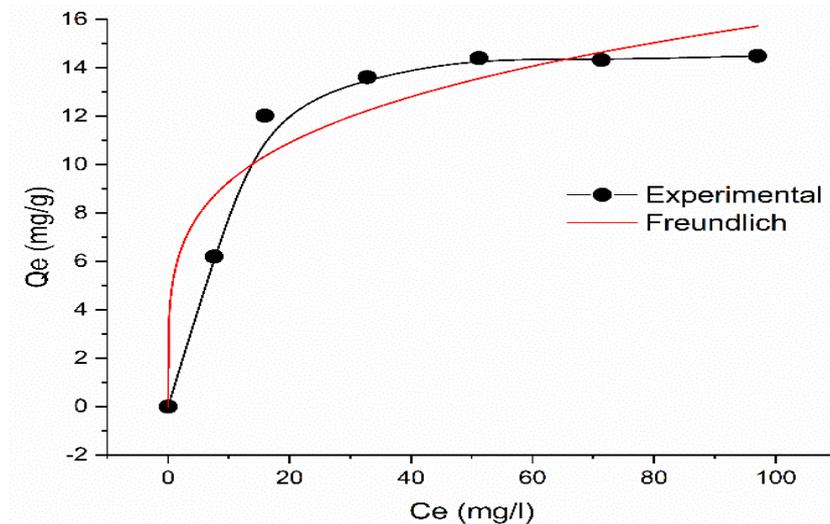
### II.5.2 Isotherme de Freundlich

Equation de Freundlich est :  $Q_e = KF \cdot C_e^{1/n}$

Avec :

KF (mg/L) : constante de Freundlich.

n: Constant non dimensionnelle de Freundlich.



**Figure II.10 :** Isotherme Freundlich d'adsorption du Nitrate ( $m = 0.1$  g,  $C_0 = 40$  mg/L, temps de contact = 180 min, pH= 2, T = ambiante).

**Tableau II.3 :** Paramètres de modèle Freundlich d'adsorption du Nitrate

<b>K<sub>F</sub></b>	<b>Unité</b>	<b>Valeur</b>
	<b>mg/l</b>	<b>5.44</b>
<b>N</b>	-	<b>4.31</b>
<b>R<sup>2</sup></b>	-	<b>0.928</b>
<b>X<sup>2</sup></b>	-	<b>2.67</b>

La valeur de la constante d'équilibre de Freundlich (**n**) indiquée dans le (tableau II. 3) est de 4.31. Selon la théorie de Freundlich [45], lorsque  $1/n < 1$ , ( $1/4.31 = 0.232$ ) l'isotherme

## Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption

d'adsorption devient favorable. Cela permet de confirmer que l'adsorption des nitrates sur le charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes est favorable.

### II.6. Application sur les eaux usées domestiques de la ville de Biskra

Nous avons testé l'efficacité de l'adsorbant préparé pour éliminer les nitrates présents dans les eaux usées. Selon les expériences ci-dessus, 50 mL de solution d'eaux usées avec 0,1 g de NDA ont été agités à 25 °C pendant 3 heures. Les essais ont été réalisés sans ajustement du pH et avec ajustement de pH = 2. Le tableau II.4 résume les résultats des paramètres physico-chimiques de l'échantillon d'eaux usées.

**Tableau II.4 :** Les résultats des paramètres physico-chimiques de l'échantillon d'eaux usées.

Les paramètres	Unité	L' eau usée brute	Eau traitée avec pH ajusté (pH=2)	Rendements (%)	Eau traitée sans pH ajusté
pH	-	7.98	2.6	67.42	8.6
Conductivité	ms/cm	3.5	5.8	-	3.3
Température	° C	19	19	-	19
Nitrates	Mg/l	74.16	16.5	77.75	30.9
Phosphates	Mg/l	27.67	21.27	23.13	3.267
DBO <sub>5</sub>	Mg/l	90	-	22.22	-
DCO	Mg/l	38.4	17.6	54.17	-
DCO/DBO <sub>5</sub>	-	0.427	-	-	-
DBO <sub>5</sub> /DCO	-	2.344	-	-	-

Comme prévu, l'étude de l'adsorption des nitrates présents dans les eaux usées a révélé une efficacité d'élimination sensiblement élevée ( $R = 77.75\%$ ), ce qui peut être dû à la structure poreuse du charbon préparé à partir des noyaux de dattes.

### II.7. Conclusion

Les essais expérimentaux réalisés ont été consacrés à l'élimination des nitrates en solutions synthétiques d'eau distillée d'une part et une application sur une eau usée provenant d'un rejet d'autre part. Une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer l'effet de certains

## **Chapitre II : Résultats et discussions de l'élimination des nitrates par adsorption**

Paramètres ( Temps de contact, pH, la dose de l'adsorbant et la concentration initial) sur l'élimination des nitrates. On conclusion de ce chapitre on peut dire que:

Le modèle cinétique non linéaire du pseudo-premier ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption par rapport au second ordre. Il semble également que le traitement est influencé par la teneur initiale en nitrates, car il est plus efficace pour l'eau à faible teneur initiale en nitrates. Le modèle non linéaire de Langmuir et plus applicable indiquant que l'adsorption des ions nitrate sur la surface du charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes est de nature physique et se fait en monocouche. L'adsorption des nitrates présents dans les eaux usées a révélé une efficacité d'élimination sensiblement élevée.

# **CONCLUSION GÉNÉRALE**

### Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture particulièrement les noyaux de dattes afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des nitrates présents dans les effluents domestiques. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études. En étudiant les différents facteurs susceptibles d'affecter le rendement de cette réaction comme le temps de contact, le pH de la solution, la dose d'adsorbant, et la concentration de la molécule adsorbée.

Nous nous sommes intéressés dans la première partie de ce mémoire à l'élaboration d'une synthèse bibliographique des connaissances concernant les aspects théoriques et pratiques relatifs à ce sujet. Nous avons donné dans un premier temps, un état de connaissances sur les nitrates, on a également insisté sur l'effet nocif de ces polluants sur l'être humain et sur l'environnement ce qui nécessite leurs éliminations à partir des eaux usées. Deuxièmement, on a passé en revue les différents aspects théoriques de l'adsorption en détaillant la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption pour décrire le phénomène d'adsorption. En fin, nous avons exposé un état des connaissances sur les adsorbants et leurs utilisations dans le domaine de traitement des eaux.

Nous avons commencé dans la deuxième partie par une description de la préparation des solutions mères et les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées, puis nous avons décrit les méthodes de dosage et les principales caractéristiques de l'adsorbant testé.

- Les résultats obtenus montrent que le rendement d'élimination des ions nitrates augmente jusqu'au temps d'équilibre de 3 heures. Au-delà de ce temps le rendement diminue légèrement.
- La cinétique du premier ordre a fourni une description réaliste pour la rétention de nitrates avec une valeur de  $q_e$  calculée plus proche des valeurs expérimentales que les valeurs calculées par la modélisation cinétique du second ordre.
- Les rendements d'élimination des nitrates diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale des nitrates.

## Conclusion générale

- Nous avons observé des bons rendements d'élimination des nitrates pour un pH acide de 2 ( $R\% = 60\%$ )
- Les résultats expérimentaux ont été évalués avec le modèle de Langmuir et de Freundlich. Les valeurs de coefficients de corrélation 0.972 et 0.93 respectivement sont plus élevées indiquent la pertinence du modèle de Langmuir pour l'adsorption des nitrates avec une capacité maximale de 16.50 mg/g.
- Comme prévu, l'étude de l'adsorption des nitrates présents dans les eaux usées a révélé une efficacité d'élimination sensiblement élevée ( $R = 77.75\%$ ).

Les résultats de cette étude montrent que l'adsorption des nitrates sur un charbon activé (Noyaux de dattes) présente une capacité d'adsorption remarquable et favorable.

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques

- [1] **HEATHWAITE, A. L. (1993)**. Nitrogen cycling in surface waters and lakes. In T. P. Burt, A. L. Heathwaite et S. T. Trudgill (Eds.). Nitrate: Processes, patterns and management. Wiley J. & sons, Chichester, England, 99-140
- [2] **SHAHMORADI M.H., ZADE B.A., TORABIAN A., ET SALEHI M.S. (2015)**. Removal of nitrate from ground water using activated carbon prepared from rice husk and sludge of paper industry wastewater treatment. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, vol 10, N°17, pp. 7856-7863.
- [3] **KHALFAOUI. A. ( 2012)**. Étude expérimentale de l'élimination de polluants organique et inorganique par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de doctorat. Université de MENTOURI CONSTANTINE. 2012
- [4] **BENMERIAMA, F et AGUIDE, F. (2022)** L'étude de La Fixation des nitrates présentes dans l'eau par argile acidifier ou bien par le charbon actif. Mémoire de master: Génie Chimique .Université d'Adrar
- [5] **ARKAME, L (2015)** . Etude de l'élimination des nitrates en solutions aqueuses par mg-al-hdl. Application au traitement des eaux de forage de la commune d'el asnam | bouira. Mémoire de master : Génie de procédés. .Université de Blida
- [6] **RAMADE F. (1998)**. Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience international ; Paris.
- [7] **ALOUANE H. (2012)**. Evaluation des teneurs en nitrates dans les sols et dans les eaux captées et émergentes en zones a vocation agricole impact des nitrates sur la qualité des eaux destinées à la consommation Humaine. Mémoire de magistère. Université Mentouri Constantine. Algérie.
- [8] **TALHI (2010)**. Optimisation de la réduction des nitrates par voie électrochimique. Mémoire de maitrise électronique école de technologie supérieure, Université du Québec. Canada
- [9] **BELGHITIMI. L, CHAHLAOUI A, BENGOUMI D, EL MOUSTANE R (2013)**. Etude de la qualité physico- chimique et bactériologique des eaux souterraines de la nappe Plio- Quaternaire dans la région de Meknes (Maroc) Larhyss Journal, n° 14, pp 21.36).

## Références bibliographiques

- [10] **SCHUDEBOOM L.J.** (1993). Nitrates et nitrites dans les denrées alimentaires. Rapport de Comité d'Experts pour le contrôle sanitaire des denrées alimentaires. Éditions du Conseil de l'Europe, p128.
- [11] **FLETCHER J.R., LAW S.J., WALTERS A.H. (1987).** Effect of cooking on the nitrate levels in vegetables. Nutrition and health (Berkhamsted, Hertfordshire), Vol. 5, n° 1-2, 61 p.
- [12] **Damien BANAS et Jean-Christophe LATA** Université Paris-Sud ; Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution ; UMR 8079 -CNRS/ENGREF/Univ. Paris-Sud ; Bât 362 ; F-91405 Orsay Cedex France
- [13] **GOLDEN, P.J. ET WEINSTEIN, R. (1998).** Treatment of high-risk, Refractory acquired methemoglobinemia with automated red blood cell exchange, J. Clin. Apher., Vol.13, Iss.L, P.28-31
- [14] **ANO, J(2022)** Elimination des ions phosphates et nitrates des eaux usées par le procédé d'électrocoagulation : modélisation et optimisation par les plans d'expériences. Thèse doctorat : Génie de procédés environnementaux. Université cote d'ivoire
- [15] **DEMIRAL H., ET GUNDUZOGLU G. (2010).** Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. Bioresource Technology. N° 101, pp.1675-1680, doi:10.1016/j.biortech.2009.09.087
- [16] **OUAKOUAK A.K., YUCEF L. (2016).** Phosphates Removal by Activated Carbon. Sensor Letters Journal, Vol 14 N° 6, pp. 600-605, doi:10.1166/sl.2016.3664.
- [17] **YUCEF L., OUAKOUAK A., ACHOUR S. (2013).** Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif. The 4<sup>th</sup> International Congress Water, Waste & Environment (EDE4) Agadir, Morocco.
- [18] **JORA (2001).** Paramètre de qualité de l'eau de consommation humaine ,NA du journal officielle N°18
- [19] Organisation mondiale de la santé. Les indicateurs de la santé mondiale, Genève :OMS.
- [20] **ROTBARDT ALAIN,** Rapport final: Réutilisation des eaux usées traitées. Perspectives opérationnelles et recommandations pour l'action, Février 2011.
- [21] **BENFREDJ ,L et SMAALL,N (2018)** Modélisation des Isothermes d'Adsorption expérimentales du Colorant Jaune Basique 28 (BYE 28) sur Trois Photo catalyseurs (TiO<sub>2</sub>, ZnO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par des Modèles à Deux, Trois, Quatre et Cinq Paramètres . Mémoire de master : Génie Pharmaceutique. Université de Constantine.

## Références bibliographiques

- [22] MEFTAH, L et SAHNOUN, K (2019) Exploitation des propriétés adsorbants de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux. Mémoire de master : Chimie d'environnement. Université de M'sila.
- [23] MOUDA, M(2018) Analyse statistique avancée des modèles d'adsorption : dépollution des effluents industriels. Mémoire de master : Chimie des matériaux. Université de Biskra.
- [24] MAHFOUDI, Y et OULED-ALI, D (2021) Etude de l'élimination de nitrates présents dans d'eau par argile acidifiée ou bien par poudre de charbon actif. Mémoire de master : Chimie de l'Environnement. Université d'Adrar.
- [25]CHERFAOUI, H et BOUSSOUAR, N (2020) Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif : Mémoire d'Ingénieur : Génie Chimique Ecole Nationale Polytechnique.
- [26]BERKANE, N (2019) Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organique en solution aqueuse. Thèse de doctorat : Chimie de L'environnement. Université de Tizi-Ouzou.
- [27]MAHBOUB, M et HAFIANE, N(2020) Préparation et Caractérisation d'un charbon actif à partir des tiges des roseaux par voie chimique. Mémoire de master : Génie des Procèdes de l'Environnement. Université d'Ouargla.
- [28] BENGUENAB, K et BENBADRA, A (2020) Optimisation par plan d'expérience d'un préparation de charbon actif. Mémoire de master : Génie chimique. Université de Mostaganem.
- [29] BENAMRAOUI, F (2014) Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister : Génie Chimique. Université de Setif.
- [30]DJELLABI, L (2018) Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un produit pharmaceutique sur charbon actif en poudre. Mémoire de master : Chimie pharmaceutique. Université de Biskra.
- [31]SENOUSSI, M et CHENOUF, C(2019) Extraction et caractérisation physico-chimique de l'huile des noyaux de dattes (Ghars, Deglat-Nour, Meche-Degla). Mémoire de master : Qualité des produits et sécurité alimentaire. Université de B.B.A.
- [32]FELLAH, O (2018) Etude comparative de différents adsorbants dans l'élimination des nitrates des rejets synthétiques des industries photovoltaïques. Mémoire d'Ingénieur : Génie de l'Environnement. ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE.

## Références bibliographiques

[33] **ZIADA, L (2013)** Elimination des ions nitrates des rejets des industries photovoltaïques par procédés d'adsorption. Mémoire d'Ingénieur : Génie de l'Environnement. Ecole Nationale Polytechnique.

[34] **HAMDOUD.A et SALHI**, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant: Génie des Procédés de l'Environnement. Université de Ouargla, 2020

[35] **Worch E (2012)**. Adsorption Technology in Water Treatment. Edition Hubert & Co. GmbH & Co .KG, Gottingen, Germany.

[36] **BENYABA, A et ALIOUA, M** Adsorption isotherme et thermodynamique du colorant

[37] **BENMHDI, E et MEMBARKI, R (2019)** Valorisation des noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'Adrar. Mémoire de master : Université d'Adrar.

[38] **Ben Saci A.G, Madjet A.M. (2012)**. Dénitrification des eaux par des procédés physicochimiques, Mémoire de Master en Hydraulique urbaine, Université Biskra, Algérie

[39] **Kebeil 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

[40] **LAOUAMER W., (2017)**, Fabrication et application de charbon actif à partir des noyaux de dattes: activation avec l'acide phosphorique et l'hydroxyde de sodium, mémoire de master, Université Med Khider Biskra

[41] **Sedira N., (2013)**, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister. Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras

[42] **OUAKOUAK A., YUCEF L., ACHOUR S (2016)**. Équilibre et cinétique d'adsorption des nitrates des eaux naturelles sur le charbon actif en grains. Cinquième Forum de l'eau, 21-23 Mars 2016, Mahdia, Tunisie.

[43] **Nunell G.V., Fernandez M.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L. (2015)**. Nitrate Uptake from Water by Means of Tailored Adsorbents. Water Air Soil Pollut., N° 226: 278, pp.1-13, doi : 10.1007/s11270-015-2546-8.

[44] **Vunain, E.; Kenneth, D.; Biswick, T. (2017)**. Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies, Appl. Water. Sci. 7, 4301–4319.

## Références bibliographiques

[45] Amer, M. W., Awwad, A. M. (2017). Removal of Zn(II), Cd(II) and Cu(II) Ions from Aqueous Solution by Nano-Structured Kaolinite. Asian. J. Chem. 29, 965–969.