



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

# MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies  
Hydraulique  
Hydraulique Urbaine

Réf. : .....

---

Présenté et soutenu par :  
**HOUAM Salah Eddine**

Le : dimanche 24 juin 2018

## **Elimination des nitrates des eaux souterraines par combinaison coagulation- floculation /adsorption**

---

### **Jury :**

Mlle. GuergaziSaâdia	Pr	Université de Biskra	Président
Mme. SEGHAIRI Nora	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mme. Youcef Leila	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2017 - 2018

## REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé dans le laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à université de Biskra, sous la direction du professeur **GUERGAZI Saâdia** .*

*Que madame **GUERGAZI Saâdia**, professeur à l'université de Biskra, veuille accepter l'expression de mes sincères reconnaissances pour m'avoir accueilli au laboratoire.*

*Mes remerciements vont aussi à notre encadreur madame **YOUCEF .Leila**, professeur à l'université de Biskra, département de génie civil et d'hydraulique, pour ses enseignements et l'aide très précieuse qu'elle m'a apporté.*

*Je tiens à remercier également mon Co-encadreur Monsieur **KHELIEL Oussama**, Doctorant en hydraulique, Pour le suivi au cours de la réalisation de ce travail au niveau du laboratoire, son soutien et ses conseils.*

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

*J'adresse mes remerciements à mes enseignants, à mes collègues et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail:

Aux deux êtres qui me sont les plus chères au monde, qui sont ma raison d'être et de vivre ;  
ma mère et mon père

A mes très chers frères : soufyane, amine ;

A ma très cher sœur : Djihad, Boutheina, Halla  
Rania, M ,aloula jouri ,Ramrouma barhouma  
ilin ;

A toute ma famille ;

A tous mes amis ;

A tous mes collègues de l'université de Biskra

A tous ceux qui me sont  
chers

## Résumé

L'objectif de notre travail a été d'apprécier la possibilité de l'élimination des nitrates des eaux souterraines par combinaison successive entre la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium avec l'adsorption sur une bentonite.

Les essais de dénitrification ont concernés deux eaux, l'eau de source commercialisée de Djurjura (située à Manbaa Arfou, Cheurfa - Bouira). C'est une eau à une teneur en nitrates égale à 33,02 mg/l. La deuxième eau est la même eau de Djurjura dopée à 100 mg/l en nitrates. Pour les deux échantillons traités, Les doses optimales du coagulants sont assez élevées et sont de 400 mg/l en eau brute et de 600 mg/l en eau dopée. En revanche, les rendements d'élimination des nitrates sont assez faibles de l'ordre de 5,18 % en eau brute et 16,51 % en eau dopée. Les doses optimales de sulfates d'aluminium augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates. Le temps d'équilibre d'adsorption des nitrates sur la bentonite de Mostaganem pour les deux eaux peut être estimé à 1 heure. L'efficacité d'élimination des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant introduit, une diminution du rendement a été constatée lorsque la dose de l'argile dépasse 1 g/l. Le procédé d'adsorption par utilisation de la bentonite de Mostaganem est plus efficace que la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

L'application de la combinaison successive des deux procédés coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et l'adsorption sur la bentonite de Mostaganem permet d'aboutir à une amélioration du rendement d'élimination des nitrates par chaque procédé.

Les rendements de dénitrification par chaque procédé testé semblent être dépendants de la concentration initiale en nitrates de l'eau à traiter. Ces trois procédés sont intéressants seulement pour une eau moyennement chargée en nitrates.

**Mots clés :** Nitrates, eaux souterraines, coagulation-floculation, adsorption, combinaison.

## ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية إزالة النترات من المياه الجوفية بواسطة عملية دمج بين عملية التآثر و التكتل بواسطة سولفات الألمنيوم و الامتزاز على البنتونيت على التوالي.

تجارب إزالة النترات خصت عينتين من المياه المعدنية تجارية من جرجرة (منبع ارافو شرفة ولاية البويرة) و هي مياه تحتوي 33.02 مغ/ل من النترات اما العينة الثانية فهي نفس مياه جرجرة محضرة بزيادة تركيز النترات الى 100مغ/ل. بالنسبة للعينتين المعالجتين القيمة المثلى لمساعد التآثر مرتفعة و تتراوح من 400 مغ/ل في العينة الأولى و 600 مغ/ل في العينة الثانية بالموازاة لذلك مردود إزالة النترات ضعيف يقدر ب 5.18% للعينة الأولى و 16.51% للعينة الثانية القيمة المثلى سولفات الألمنيوم متعلقة بتركيز الابتدائي للنترات. زمن التوازن لامتزاز النترات مع بنتونيت مستغانم في العينتين يمكن تقديره بساعة الواحدة. فعالية إزالة النترات تزداد مع زيادة كمية المادة المزرة المضافة. لوحظ انخفاض في مردود المعالجة عند تجاوز كمية الطين 1غ/ل. ان عملية الامتزاز باستعمال بنتونيت مستغانم اكثر فعالية من عملية التآثر و التكتل بواسطة سولفات الألمنيوم.

إن تطبيق دمج بين عملية التآثر و التكتل بواسطة سولفات الألمنيوم و عملية الامتزاز باستعمال بنتونيت مستغانم يسمح بتحقيق أحسن مردود إزالة النترات من قبل كل عملية.

ان مردود الزلة من كل عملية اختبارية متعلقة بالتركيز الابتدائي للنترات في المياه المعالجة. هذه الطرق الثلاثة تكون فعالة فقط في حالة مياه ذات تركيز متوسط من النترات.

**الكلمات المفتاحية:** النترات، مياه جوفية، التآثر و التكتل و التآثر و التكتل ، امتزاز ، دمج بين عملية التآثر و التكتل و عملية الامتزاز .

## Liste des figures

<b>Figure 1 :</b>	Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac (L'hirondel, 1996).....	<b>7</b>
<b>Figure 2 :</b>	Algues vertes sur la plage d'Hélien en Bretagne (FNE, 2012).....	<b>8</b>
<b>Figure 3 :</b>	Photographie représentant le phénomène d'eutrophisation dans les eaux douces (www.google.com).....	<b>9</b>
<b>Figure 4 :</b>	Carte des nitrates de la région de Biskra (Kheliel et al, 2018).....	<b>12</b>
<b>Figure 5 :</b>	Evolution du rendement d'élimination des nitrates par adsorption sur la bentonite brute (BB) et la bentonite activée (BA) en fonction de la teneur initiale en nitrates en eau distillée (Dose de l'adsorbant = 1g/l) (Ben Saci et Madjet en 2012).....	<b>23</b>
<b>Figure 6 :</b>	Evolution du rendement d'élimination des nitrates par adsorption sur les bentonites de Mostaganem (BMB, BMA1, BMA2 et BMA3 (1g/l)) en fonction du temps d'agitation (Kebiel, 2015).....	<b>25</b>
<b>Figure 7 :</b>	Spectrophotomètre UV-visible utilisé pour le dosage des nitrates.....	<b>28</b>
<b>Figure 8 :</b>	Courbe d'étalonnage de la mesure des nitrates ( $\lambda = 220$ nm).....	<b>30</b>
<b>Figure 9 :</b>	pH mètre utilisé au cours des essais.....	<b>31</b>
<b>Figure 10 :</b>	Conductimètre utilisé pour la mesure de la conductivité des échantillons d'eau.....	<b>31</b>
<b>Figure 11 :</b>	Spectrophotomètre à flamme utilisé pour le dosage du sodium et du potassium.....	<b>32</b>
<b>Figure 12 :</b>	Multiparamètre photomètre HI83200.....	<b>33</b>
<b>Figure 13 :</b>	Etapas des essais d'adsorption.....	<b>35</b>

---

<b>Figure 14 :</b>	Floculateur utilisé pour les essais de coagulation-floculation.....	36
<b>Figure 15 :</b>	Evolution du rendement d'élimination des nitrates en fonction de la dose de sulfate d'aluminium.....	38
<b>Figure 16 :</b>	Evolution du pH de l'eau traitée en fonction de la dose de sulfate l'aluminium.....	39
<b>Figure17 :</b>	pH de formation des hydroxydes d'aluminium (Cousin, 1980).....	39
<b>Figure 18 :</b>	Evolution du rendement d'élimination des nitrates par adsorption sur bentonite en fonction du temps d'agitation.....	40
<b>Figure 19 :</b>	Modèles Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur la bentonite de Mostaganem.....	42
<b>Figure 20 :</b>	Modèles Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption des ions nitrate sur la bentonite de Mostaganem.....	43
<b>Figure 21 :</b>	Modèle de la diffusion intraparticule des nitrates sur la bentonite en eau brute ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 33,02 \text{ mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 1 g/l).....	45
<b>Figure 22 :</b>	Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption des nitrates sur la bentonite en eau dopée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/l}$ , dose de l'adsorbant = 1 g/l).....	45
<b>Figure 23 :</b>	Evolution du rendement d'élimination des nitrates en fonction de la dose de la bentonite.....	46
<b>Figure 24 :</b>	Schéma explicatif de l'essai de combinaison de la coagulation-floculation et de l'adsorption pour l'élimination des nitrates de l'eau brute et de l'eau dopée.....	47
<b>Figure 25 :</b>	Comparaison entre les rendements d'élimination des nitrates par coagulation-floculation et par combinaison successive entre la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et l'adsorption sur la bentonite.....	48

**Figure 26 :** Comparaison entre les teneurs en nitrates des deux eaux après traitement par coagulation-floculation et par combinaison successive entre la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et l'adsorption sur la bentonite..... **49**

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1 :</b>	Résultats optima des essais concernant l'effet de la dose du coagulant sur la dénitrification de l'eau de forage de Lioua (Biskra) par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA) Ben Saci et Madjet (2012).....	<b>15</b>
<b>Tableau 2 :</b>	Résultats optima des essais concernant l'effet de la dose de sulfate d'aluminium sur la dénitrification des eaux par coagulation-floculation (Kheliel et al, 2015).....	<b>16</b>
<b>Tableau 3 :</b>	Résultats optima de la dénitrification des solutions contenant de fortes teneurs en nitrates par différents adsorbants (Ben Saci et Madjet en 2012).....	<b>24</b>
<b>Tableau 4 :</b>	Récapitulatif des rendements obtenus à l'équilibre de la cinétique d'adsorption des nitrates l'eau traitée sur les bentonites de Mostaganem brute (BMB) et activées (BMA1, BMA2 et BMA3) (Kebiel, 2015).....	<b>25</b>
<b>Tableau 5 :</b>	Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Djurjura.....	<b>28</b>
<b>Tableau 6 :</b>	Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates.....	<b>30</b>
<b>Tableau 7 :</b>	Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaganem (ENOF, 2005).....	<b>34</b>
<b>Tableau 8 :</b>	Résultats optima des essais concernant l'effet de la dose du coagulant sur la dénitrification des eaux par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium SA).....	<b>38</b>
<b>Tableau 9 :</b>	Résultats optima des essais des cinétiques d'adsorption des nitrates (dose de l'argile = 1g/l).....	<b>41</b>
<b>Tableau 10 :</b>	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption des nitrates sur la bentonite de Mostaganem (Dose de bentonite= 1 g/l).....	<b>43</b>
<b>Tableau 11 :</b>	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption de $\text{NO}_3^-$ sur la bentonite pour les deux eaux (dose de l'adsorbant = 0,2 g/ l)....	<b>46</b>





# Introduction Générale

## Introduction générale

Les concentrations naturelles de nitrates dans les eaux souterraines sont généralement inférieures à 1 mg/L d'eau mais de nombreuses activités humaines ont pour effet d'augmenter leur concentration dans l'eau et le sol (SBSC, 1992).

L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensifs, favorise l'apparition de nitrates dans l'eau. Les installations septiques déficientes, de même que la décomposition de la matière végétale et animale, peuvent aussi être une source de nitrates dans l'eau (Levallois et Phaneuf, 1994). Environ 30% à 70% des fertilisants azotés utilisés en agriculture sont perdus dans l'environnement sous forme d'ammoniac et d'oxyde d'azote qui polluent l'atmosphère (Zhu, 2000), et sous forme des nitrates que l'on retrouve dans les eaux de surfaces et souterraines (Li et al, 2003).

L'accumulation des nitrates dans les hydrosystèmes est aujourd'hui à l'origine de problèmes de santé publique même si cela fait encore l'objet de débats (Weyer et al, 2001). L'absorption répétée d'importantes quantités des nitrates pourrait favoriser l'apparition de certains cancers (Morales et al, 1996), et une méthémoglobinémie aiguë chez le nourrisson (Venkateswari et al, 2007). L'enrichissement en nitrates des eaux est également responsable de déséquilibres écologiques tels que l'eutrophisation.

D'où la nécessité de développer des méthodes alternatives rapides, peu coûteuses et dépourvues des produits secondaires, permettant d'éliminer les nitrates et possiblement de les récupérés et les valorisés.

Des études réalisés au niveau du laboratoire LARHYSS, Université de Biskra (Ben Saci et Madjet ,2012 ; Kheliel et al, 2015 ; Kebiel, 2015 ; Kheliel et al, 2016 ; Ouakouak, 2017) ont montré que la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium ainsi que l'adsorption sur la bentonite de Mostaganem ou de Maghnia aboutissent à un rendement d'élimination des nitrates assez faible.

Ainsi, vient l'idée de notre étude étant de tester l'efficacité de l'élimination des nitrates des eaux par combinaison successive des deux procédés physico-chimiques, coagulation-floculation au sulfate d'aluminium/Adsorption sur bentonite.

Les essais de dénitrification ont concernés l'eau de source commercialisée de Djurjura (située à Manbaa Arfou, Cheurfa - Bouira). C'est une eau à une teneur en nitrates égale à 33,02 mg/l. La deuxième eau est la même eau de Djurjura dopée à 100 mg/l en nitrates.

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

- La première partie est constituée en deux chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des nitrates, la présence des nitrates dans les eaux et dans l'environnement, les effets des nitrates sur l'organisme et sur l'environnement. On donnera également une idée sur la réglementation concernant les nitrates et leur présence dans les eaux et sur la pollution des eaux par les nitrates en Algérie. Au cours de cette partie, on donnera dans le deuxième chapitre un aperçu sur la théorie de la coagulation-floculation et de l'adsorption et leur application pour la dénitrification des eaux naturelles.
- La deuxième partie du mémoire concerne l'étude expérimentale. Cette partie sera présentée en deux chapitres.
  - Dans le premier chapitre nous décrivons la procédure expérimentale suivie pour la réalisation des essais d'élimination des nitrates.
  - Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats des essais de coagulation - floculation, des essais d'adsorption sur bentonite et des essais de combinaison successive de la coagulation - floculation et de l'adsorption.

# Première partie

## Etude bibliographique

**Chapitre I :**  
**Les nitrates, caractéristiques et**  
**effets**

## 1.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'étudier les caractéristiques chimiques et l'origine des ions nitrate, ainsi que leurs effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Nous donnerons une idée sur leur présence dans les eaux et l'environnement. Enfin, on évoquera le problème de la pollution des eaux par les nitrates en Algérie.

## 1.2 Généralités sur les nitrates

Les nitrates sont présents dans le sol et à l'état naturel, comme résidus de la vie des végétaux, des animaux et des hommes. Les engrais en apportent sous la forme de produits de synthèse industriels. Les nitrates sont extrêmement solubles ; ils pénètrent le sol et les eaux souterraines ou se déversent dans les cours d'eau par ruissellement. Ils constituent l'une des causes majeures de la dégradation des eaux à long terme.

### 1.2.1 Caractéristiques des nitrates

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est  $\text{NO}_3^-$ . Sa masse moléculaire est de 62 g/mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- $\text{NO}_3^-$ . Ainsi un gramme d'ion  $\text{NO}_3^-$  correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique. Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule  $\text{KNO}_3$ ), le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ), le nitrate de calcium ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) ou le nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux, comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques (Walker, 1990 ; Banas et Lata, 2006).

### 1.2.2 Cycle de l'azote

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. Il constitue 78 % de l'atmosphère. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ), nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), azote ammoniacal ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ), azote organique.

Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification .

- **La fixation** correspond au passage de l'azote atmosphérique ( $\text{N}_2$ ) en azote combiné sous l'action de certains organismes.
- **L'assimilation** est la transformation de matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante.
- **L'ammonification** est la libération d'ammoniac à partir de matières azotées organiques.
- **La nitrification** est l'oxydation de l'azote ammoniacal en nitrate par l'intermédiaire de bactéries nitrifiantes.
- **La dénitrification** est la réduction des nitrates en azote gazeux par l'intermédiaire de bactéries dénitrifiantes.

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

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

La teneur en nitrate dans les nappes est donc influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert (Ratel , 2002).

## 1.3 Les nitrates dans l'environnement

### 1.3.1 Dans les eaux et les sols

Naturellement, les eaux superficielles et les sols renferment de l'azote. Celui-ci provient de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales (par exemple les légumineuses), par des cyanobactéries et des bactéries. Une fois incorporé par les organismes,



l'azote ce combine dans la matière organique. Lors de la décomposition de cette matière organique azotée, les bactéries présentes dans les eaux et les sols 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 processus de nitrification qui comporte deux étapes : la nitrosation ou nitritation (qui conduit à la formation de nitrites  $\text{NO}_2^-$  sous l'action de bactéries telle Nitrosomonas) et la nitratisation (oxydation de  $\text{NO}_2^-$  en  $\text{NO}_3^-$  par des bactéries telle Nitrobacter). Alors, les nitrates peuvent suivre différentes voies. Ces nitrates peuvent alors être assimilés par d'autres organismes (plantes, microorganismes) qui les utilisent pour leurs développements. Les nitrates étant 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  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  dans les systèmes exempts d'activité humaine et la concentration naturelle en  $\text{N-NO}_3^-$  des cours d'eau est inférieure à  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$  (Meybeck, 1982). Enfin, une large partie est perdue par les eaux et les sols et transformée par certaines bactéries en suivant le processus de dénitrification : l'azote retourne alors à l'atmosphère en empruntant différentes formes principalement gazeuses, dont le protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$ , gaz à effet de serre.

La principale source de contamination des sols et des eaux par les nitrates est l'apport d'engrais azotés sur les cultures. Ces apports peuvent être effectués en utilisant divers types d'engrais azotés qui peuvent fournir de l'azote soit sous forme de nitrates (assimilable par la plante mais également beaucoup plus lessivable), soit sous formes d'urée, d'ammonium ou de lisier, qui seront progressivement transformées en nitrates. Les systèmes de traitements des eaux usées déficients, tout comme la décomposition de matières organiques animales ou végétales issues produites par l'activité humaine, peuvent être une source de contamination par les nitrates (Levallois et Phaneuf, 1994).

### 1.3.2 Dans l'atmosphère

Les nitrates aérosols sont des particules secondaires formées dans l'atmosphère 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 formés à partir du N<sub>2</sub> 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 (Ramade, 1998). Les divers processus de combustion liés à l'activité anthropique (en particulier l'utilisation de véhicules à moteur), conduisent à enrichir l'atmosphère en oxydes d'azote. Comme c'est le cas pour les oxydes d'azotes issus de sources naturelles, ceux-ci sont transformés en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Cette concentration atmosphérique en nitrates peut être particulièrement accrue au voisinage des grandes agglomérations où la circulation routière est importante (Ramade, 2005).

#### **1.4 Effets des nitrates sur la santé de l'homme et sur l'environnement**

La présence d'ions nitrates dans les eaux engendre deux principaux impacts (Casellas et al, 2002).

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

##### **1.4.1 Effet des nitrates sur l'organisme**

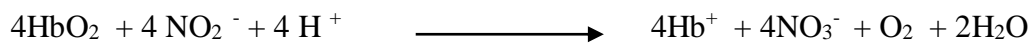
Les nitrates ne sont pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, ils ont une toxicité indirecte. Le danger vient des nitrites et autres composés formés à partir des nitrates qui eux ont une toxicité directe. L'augmentation des concentrations de nitrates dans l'eau potable provoque deux effets néfastes sur la santé : induction de "bleu-syndrome du bébé" (méthémoglobinémie), surtout chez les nourrissons, et la formation potentielle de nitrosamines cancérigènes (Bhatnagar et al, 2010).

###### **1.4.1.1 La méthémoglobinémie**

L'impact le mieux documenté des nitrates sur la santé humaine est le risque de formation de méthémoglobine (forme sous laquelle l'hémoglobine ne peut capter l'oxygène du sang), ce qui diminue l'oxygène disponible pour les cellules. Les nourrissons de moins de

trois mois et les femmes enceintes sont plus vulnérables à la méthémoglobinémie (Gaudreau et Mercier, 1998).

La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites. Les nitrites transforment le fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) du sang en fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et l'hémoglobine devient incapable de transporter l'oxygène. Il s'agit d'une oxydation de l'hémoglobine en méthémoglobine. La stœchiométrie de la réaction entre l'ion nitrite et l'oxyhémoglobine est comme suit (L'hirondel, 1996) :

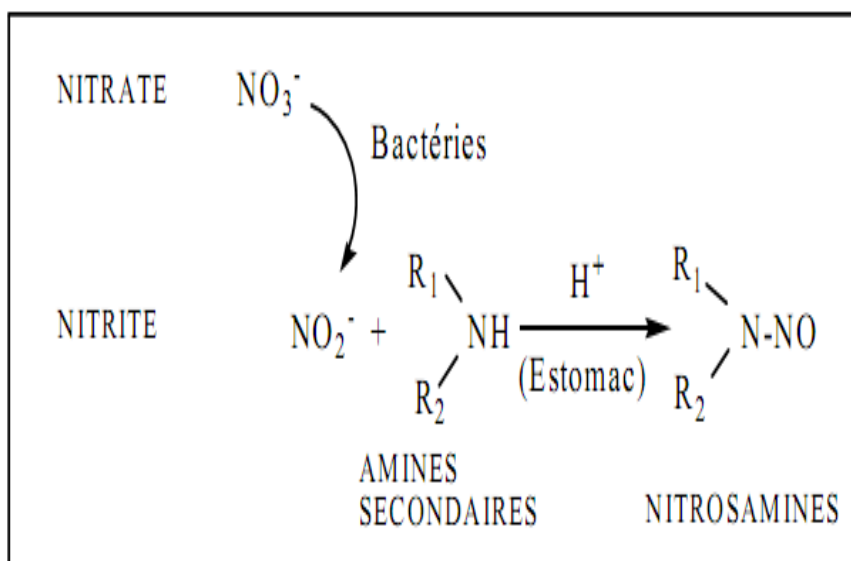


Plusieurs composés azotés comme l'ammoniac, les nitrites et les nitrates ont été souvent présents dans l'eau potable et divers types d'eaux usées. Surtout les nitrates qui peuvent causer de graves problèmes, y compris les maladies eutrophisation et de l'infection, telles que la cyanose et le cancer du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

#### 1.4.1.2 Les nitrosamines

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

Les nitrosamines : ce sont le produit de réaction entre des dérivés des nitrates et certains acides aminés (Figure 1). Le caractère cancérigène de ces nitrosamines a été établi chez l'animal et est suspecté chez l'homme par extrapolation.



**Figure 1 :** Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac (L'hirondel, 1996).

### 1.4.2 Effets sur l'environnement aquatique

Dans les nappes les nitrates modifient les conditions chimiques d'oxydo-réduction du milieu et donc la teneur en certains autres éléments en solution. Il se pourrait aussi que l'écologie de ces milieux souterrains soit affectée (bactéries, micro-invertébrés souterrains vivant dans les nappes). L'eau des nappes s'écoule vers les rivières et la mer et peut produire l'eutrophisation de ces eaux (Figure 2) (FNE, 2012).



**Figure 2 :** Algues vertes sur la plage d'Héliion en Bretagne (FNE, 2012)

Dans les eaux douces bien oxygénées, le processus de dénitrification ne se produit pas. L'effet majeur des nitrates sur les eaux de surfaces est de les conduire à l'eutrophisation. Ce processus se produit lorsque les eaux sont trop chargées en nitrates et en phosphates, ces deux nutriments étant nécessaires à la croissance des végétaux. Les grandes concentrations d'algues perturbent les milieux, entraînant de grande variation du taux d'oxygène entre le jour et la nuit. Lorsque de grandes quantités d'algues meurent, leur décomposition consomme la totalité de l'oxygène présent dans l'eau, induisant ainsi l'anoxie (absence d'oxygène). Dans ces conditions, les poissons et les invertébrés du milieu meurent en grand nombre. Ce manque d'oxygène est très aigu dans les zones où le transit de l'eau est fortement ralenti (lacs, bras mort, estuaires...). Le phénomène d'eutrophisation survient généralement au printemps et en été lorsque l'ensoleillement est fort et les températures élevées, favorisant la photosynthèse (FNE , 2012) (Figure 3).



**Figure 3 :** Photographie représentant le phénomène d'eutrophisation dans les eaux douces  
(www.google.com)

### 1.5 Normes de potabilité

En vue des problèmes de santé graves liés à des concentrations de nitrates en excès dans l'eau potable, les divers organismes de réglementation environnementale, ont fixé un niveau maximum de contaminant de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de N-nitrate dans l'eau potable. Les eaux contaminées par les nitrates doivent être traitées correctement pour respecter les réglementations applicables (Bhatnagar et al, 2010).

La directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998 et sa transposition en droit français par décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, codifié en 2003 dans le code de la santé publique, mentionnent une limite de qualité de  $50 \text{ mg/l}$  pour les nitrates. En ce qui concerne les nitrites, la limite de qualité est de  $0,50 \text{ mg/l}$ , avec une restriction : la concentration en nitrites doit être inférieure à  $0,10 \text{ mg/l}$  en sortie des usines de production d'eau potable. En outre, il existe un critère supplémentaire à respecter, à savoir :

$$[\text{NO}_3^-]/50 + [\text{NO}_2^-]/3 < 1 \text{ mg/l (Memotec, 2006).}$$

L'OMS a fixé une teneur limite de  $50 \text{ mg/l}$  pour une personne exposé à court terme (OMS, 2004).

En absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie de  $0,1$  à  $1$  milligramme par litre d'eau, elle dépasse souvent aujourd'hui  $50$  milligrammes par litre, norme retenue pour les eaux potables par l'Organisation Mondiale de la Santé (Wehbe, 2008).

## 1.6 La pollution des eaux par les nitrates en Algérie

En Algérie, les pratiques de fertilisation intense des sols dans certaines plaines agricoles et les rejets d'effluents industriels et domestiques ont augmenté la teneur en nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années. Plusieurs enquêtes ont montré que la pollution par les nitrates des eaux souterraines a atteint un stade alarmant.

Le programme de surveillance des eaux de puits et de sources, réalisé par le laboratoire de chimie des eaux de l'A.N.R.H, a montré l'existence depuis 1994 d'une forte concentration en nitrates dans les eaux des nappes souterraines, dans le centre du pays (la plaine de la Mitidja, le Haut Chéelif) et à l'Ouest (Sidi Bel Abbès), avec une teneur dépassant largement la dose maximale de 50 mg/L : 270 mg/L à Milian (Benmani et coll. 1995).

D'après Boudjadja et al (2003), la teneur en nitrates augmente jusqu'à ce qu'elle dépasse, il y a une dizaine d'années, les normes de potabilité. On prendra comme exemple le bassin de Chlef, de Sidi Bel Abbès et du Mazafran. De nombreux points d'eau de la plaine de Chlef présentent, malgré la dilution induite par les hautes eaux, des concentrations très élevées variant entre 77 et 175 mg/l. De nombreux points de la plaine de Sidi Bel Abbès montrent des concentrations comprises entre 100 et 200 mg/l. Enfin, dans la plaine de la Mitidja, la moitié des puits présentent des concentrations dépassant la norme. On a constaté que l'enrichissement en nitrates est étroitement lié aux activités agricoles et aux rejets domestiques urbains.

plusieurs cas de contamination ont été observés au niveau de la nappe superficielle de la plaine de Ain Djasser (Est algérien) par des concentrations élevées en nitrates qui atteignent une valeur de 128 mg/l au niveau de certains forages. Sa présence dans les eaux souterraines est liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques (Ziani, 2009).

Entre février et juin 2010, le suivi de la qualité chimique de quelques eaux de forage de la région Sétif a montré que les nitrates venaient entre 4,86 et 126,38 mg/l (Beutouati et Bouzidi, 2011).

Le suivi d'analyse dans différents points, d'observation dans la région d'El Tarf (Nord Est algérien) a permis de conclure que les quantités excessives des nitrates, phosphates et  $\text{DBO}_5$  dans les eaux des Oueds EL Kebir, Bounamoussa et la Seybouse sont la cause principale d'une pollution organique dont l'origine semble être beaucoup plus urbaine et d'activité agricole (Bahroun et Kherici, 2011).

Selon Drouiche et al (2011), les résultats de la mise en évidence de la pollution des eaux souterraines par les nitrates au niveau de la région d'El Ghrous (Biskra) ont montré que les eaux de la nappe du Miopliocène sont riches en cet élément. Les concentrations déterminées atteignent les 148 mg/l. Ce qui indique une pollution des eaux par les nitrates ayant pour source probable la fertilisation. Sachant que les eaux de cette nappe sont peu profondes (30 à 100 m) et sont non protégées par la pollution nitrique. Selon ces mêmes auteurs, même si on n'utilise pas à l'heure actuelle ces eaux pour la consommation humaine, il arrive parfois qu'elle soit consommées par la population rurale et notamment les agriculteurs.

Selon Kheliel et al (2017) et Kheliel et al (2018), L'examen de la carte présentée sur la figure 4, montre que les teneurs en nitrates dépassent la norme de l'OMS (2008) et Algérienne (JORA, 2011) qui est de 50 mg-NO<sub>3</sub>/L dans le Nord-Est et le Sud-Ouest de la commune de Biskra, ce qui atteste de son origine anthropique liée principalement à l'application des composés azotés. Dans la région de Biskra, les teneurs en nitrates des eaux souterraines de la nappe du Miopliocène dépassent les normes algériennes (JORA, 2011) par endroit. On remarque dans la carte deux zones de fortes concentrations en nitrates (> 80 mg-NO<sub>3</sub>/L) localisées respectivement, la première au Nord-Est et la deuxième au Sud-Ouest. Cette pollution peut être expliquée d'une part par l'utilisation massive des engrais chimiques dans ces zones et d'autre part par l'accumulation des nitrates dans les eaux souterraines, suivant le sens d'écoulement qui est du Nord-Ouest vers le Sud-Est (Sedrati, 2011).

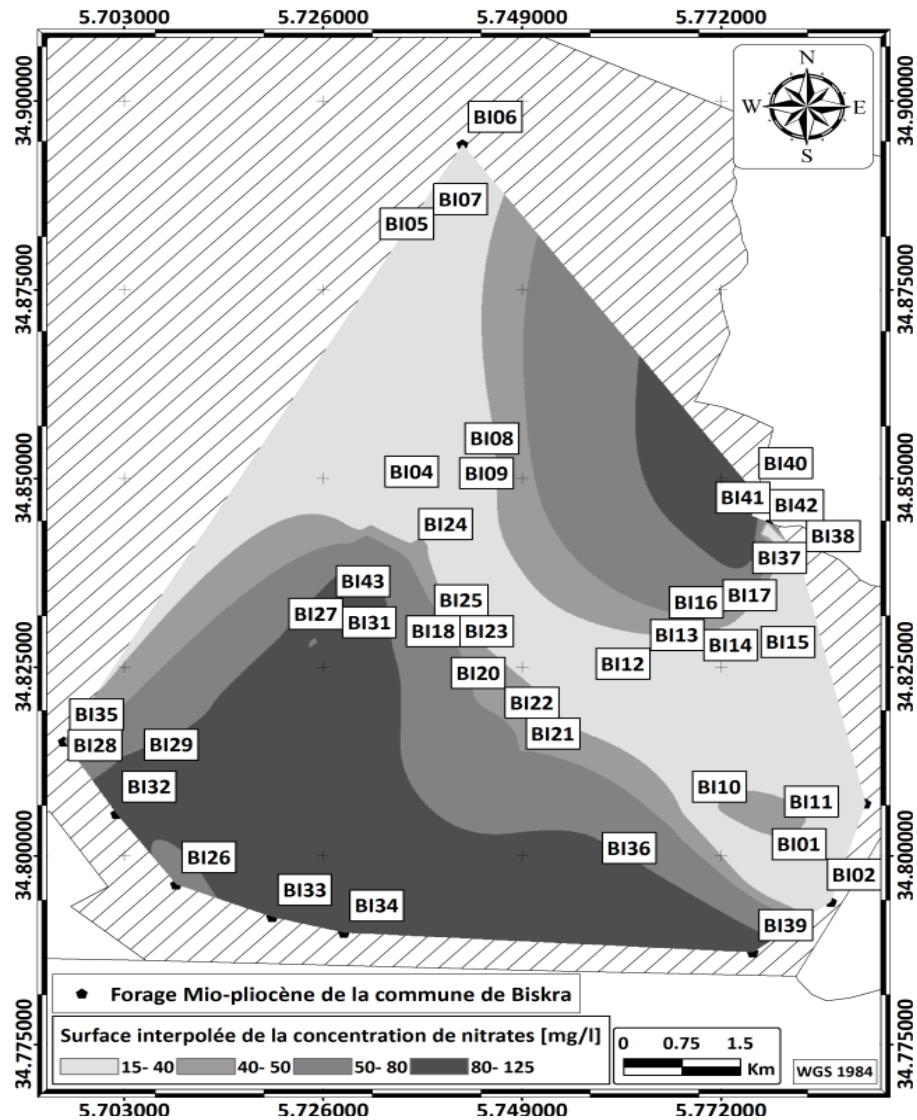


Figure 4 : Carte des nitrates de la région de Biskra (Kheliel et al, 2018)

## 1.7 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté une synthèse bibliographique sur les caractéristiques des nitrates, leur présence dans l'environnement ainsi que leurs effets sur la santé de l'être humaine et sur l'environnement. Nous avons également donné une idée sur les normes de potabilité exigées par différentes législations.

En se basant sur les résultats d'analyses de quelques études sur les eaux algériennes on a constaté que la pollution des eaux souterraines et même de surface par les nitrates est alarmant en Algérie. Cet effet conduit à penser à des possibilités de traitement des eaux de consommation, ce qui va faire l'objet des chapitres suivants.



## **Chapitre II**

**Elimination des nitrates par**  
**coagulation-floculation et par**  
**adsorption sur bentonite**

## 2.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur le procédé de coagulation-floculation au sulfate d'aluminium et les réactions d'hydrolyse du coagulant. On exposera également une idée sur le phénomène d'adsorption et sur les bentonites et les caractéristiques de la bentonite de Mostaganem.

## 2.2 Généralités sur la coagulation-floculation

La coagulation-floculation proprement dite est une technique qui sert à l'élimination des états dispersés (Lefebvre, 1990). En plus des objectifs classiques (clarification des eaux), la coagulation-floculation peut être utilisée pour éliminer de nombreux éléments tels que les matières organiques (Guesbaya, 1998), le fluor (Achour et Youcef, 2002), les phosphates (Degrémont, 1989 ; Youcef et Achour, 2005), les métaux lourds (Cousin, 1980 ; Youcef et Achour, 2014, Larakeb et Youcef, 2016) ainsi les nitrates (Ben Saci et Madjet, 2012 ; Kheliel et al, 2015). Pour ce faire, des conditions bien précises doivent être prises en considération comme la nature et la dose de coagulant, le pH du milieu et la teneur initiale en élément à éliminer.

### 2.2.1 Définitions

De façon traditionnelle, la coagulation est définie comme étant le phénomène de déstabilisation des colloïdes et la floculation comme la phase de formation d'agrégats ou floccs. C'est aussi l'étape de transport et de mise en contact des particules déstabilisées.

Elle est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation péricinétique) plus de l'agitation mécanique intérieure (floculation orthocinétique) (Lefebvre, 1990 ).

Pour expliquer la déstabilisation des particules, et la formation du flocc, on fait appel à la théorie de la double couche électrique et aux caractéristiques des particules colloïdales. La charge superficielle des particules colloïdales induit, dans l'eau environnante, un certain arrangement des ions et des autres particules qu'elle repousse s'ils sont du même signe. Il en résulte la formation d'une couche diffuse formant un nuage d'ions autour de particule (Fiessinger, 1976). Ce potentiel est responsable du comportement électrocinétique de la

particule colloïdale dû à la charge effective de l'ensemble particule- double couche. Quand la charge effective diminue, le potentiel Zéta diminue et la stabilité diminue (Degrémont, 1989).

### **2.2.2 Principaux coagulants**

Ce sont des produits qui neutralisent ou inversent les charges de surface des matières en suspension. Ces produits sont surtout des composés minéraux tels que le sulfate d'aluminium, chlorure ferrique, chlorure d'aluminium, sulfate ferreux, chlorure de calcium ou de magnésium (Beaudry, 1984).

Le choix du coagulant se fait après une étude de l'eau en laboratoire, à l'aide de la technique des essais de Jar-Test.

### **2.2.3 Description de Jar – Test**

Les tests de floculation communément appelés Jar- Test peuvent être fort utiles au technicien pour la mise au point d'une clarification efficace. Le flocculateur de laboratoire le plus utilisé est constitué d'une série d'agitateurs à palettes de 1,5 à 8,5 cm qui tournent de 20 à 250 tr/min. Cette vitesse est réglable ou identique d'un agitateur à l'autre. Des béchers de 500 ml ou 1000 ml servent de cuves (Beaudry, 1984). Il importe de bien noter la température de l'eau au début du test. Le dosage d'un coagulant (et des adjuvants s'il y'a lieu) varie d'un bécher à l'autre selon le plan de travail préétabli, une courte période de mélange suivie de la période de floculation, après quoi l'eau est décantée (Beaudry, 1984).

### **2.2.4 Résultats de quelques travaux sur l'élimination des nitrates par coagulation-floculation**

Le traitement d'un effluent d'un traitement biochimique des eaux usées par coagulation- floculation avec 250 mg/l de sulfate d'aluminium permet de réduire la concentration des nitrates et des nitrites à un rendement de 25 % en ajustant le pH à 6 (Malhotra et al, 1964).

Lacasas et al (2011) ont utilisé le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) et le chlorure de Fer ( $\text{FeCl}_3$ ) pour tester l'élimination des nitrates (25 mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ ). Il s'est avéré que la coagulation- floculation permet d'aboutir à de faibles rendements et que l'utilisation du  $\text{FeCl}_3$  est plus efficace que  $\text{AlCl}_3$ . Les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent entrer en compétition avec les ions  $\text{NO}_3^-$  pour les sites positifs à la surface des hydroxydes métalliques formés.

Afin d'observer l'effet de la dose de sulfate d'aluminium sur l'abattement des nitrates par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, Ben Saci et Madjet (2012) ont introduit des doses croissantes du coagulant de 10 à 400 mg/l pour une teneur fixe en nitrates égale à 20,37 mg/l en eau de forage de Lioua (Biskra).

Le suivi de la variation des nitrates résiduels en fonction de la dose de sulfate d'aluminium a abouti aux résultats présentés dans le tableau 1. Au vu de ces résultats, nous constatons que la dose optimale du coagulants est assez élevées et est de 100 mg/l en eau minéralisée. En revanche, le rendement d'élimination des nitrates est assez faible de 9,28 %.

**Tableau 1:** Résultats optima des essais concernant l'effet de la dose du coagulant sur la dénitrification de l'eau de forage de Lioua (Biskra) par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium (SA) Ben Saci et Madjet (2012).

	Teneur initiale en nitrates (mg/l)	Teneur finale en nitrates (mg/l)	Rendement optimal(%)	Dose optimale de SA (mg/l)	pH initiale	pH correspondant à la dose optimale de SA
<b>Eau de forage</b>	20,37	18,48	9,28	100	7,12	6,79

Selon les travaux de Kheliel et al (2015), la dénitrification des eaux de concentrations initiales en nitrates des 18 et 61,05 mg/l respectivement par introduction des doses croissantes du coagulant de 10 à 600 mg/l. Le suivi de la variation des nitrates résiduels en fonction de la dose de sulfate d'aluminium pour les deux eaux a abouti aux résultats suivants :

- Pour les deux échantillons traités, le rendement d'élimination des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose du coagulant jusqu'à une certaine dose qu'on peut considérer comme optimale. Au-delà de cette dose le rendement diminue.
- Les doses optimales du coagulants sont assez élevées et sont de 400 mg/l en eau dopée et de 80 mg/l en eau non dopée. En revanche, les rendements d'élimination des nitrates sont assez faibles de 19,13 % et 12,42 % repectivement pour chaque eau.
- Les doses optimales de sulfates d'aluminium augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates.

**Tableau 2** : Résultats optima des essais concernant l'effet de la dose de sulfate d'aluminium sur la dénitrification des eaux par coagulation-floculation (Kheliel et al, 2015).

$[\text{NO}_3^-]_0$ (mg/l)	$[\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3, 18 \text{ H}_2\text{O}]$ (mg/l)	Rendement d'élimination de nitrate (%)	pH après traitement
18	80	12,42	7,05
61,05	400	19,13	5,66

La dose de sulfate d'aluminium introduite dans chaque bécher est la dose optimale de sulfate d'aluminium déterminée au préalable. Elle est de 400 mg/l en eau de forage dopée et de 80 mg/l en eau de forage non dopée.

### 2.3 Généralités sur l'adsorption

Dans les chaînes de traitement des eaux, le procédé d'adsorption intervient souvent pour l'affinage au niveau tertiaire, ou pour piéger de micropolluants difficilement éliminés lors des étapes de clarification. Elle semble être une méthode plus intéressante pour l'élimination des nitrates en termes de coût, la simplicité de la conception et le fonctionnement (Bhatnagar et al, 2010). Divers matériaux adsorbants ont été testés pour l'élimination des nitrates de l'eau naturelle comme le charbon actif et les argiles, ainsi le choix d'un matériau est soumis à plusieurs critères de l'ordre technique et économique.

#### 2.3..1 Définition de l'adsorption

L'adsorption se définit comme la fixation de substance(s) chimique(s) liquide(s) ou gazeuse (s) (adsorbat (s)) à la surface de certains matériaux solides (adsorbants). Ce phénomène se traduit par une modification de concentration à l'interface de deux phases : (Gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, gaz/solide) (Robert, 1989).

Nous examinerons les phénomènes se rapportant à l'interface (liquide/solide), le solide constituant l'adsorbant.

### 2.3.2 Types d'adsorption

La différence entre les deux catégories de forces attractives, permet de définir deux types d'adsorption (Chitour, 1992) :

- L'adsorption chimique : elle implique des liaisons chimiques de covalence, avec un caractère ionique plus ou moins prononcé. Elle s'accompagne par une chaleur d'adsorption.
- L'adsorption physique : elle est caractérisée par la rétention réversible à la surface de l'adsorbant sans modification de chaque identité chimique, mais grâce à un échange de forces d'interactions moléculaires de types Van Der Waals.

### 2.3.3 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption d'un soluté sur un milieu microporeux à lieu selon quatre différentes étapes de transfert (Weeber et Smith, 1987) :

- Première étape : transfert des molécules du soluté de la phase aqueuse liée à la particule solide.
- Seconde étape : transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- Troisième étape : diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule peut diffuser d'un site d'adsorption à l'autre.

Le phénomène est souvent décrit par la combinaison des lois de Fick pour aboutir à une solution simplifiée (Robert, 1989).

$$1 - (C_t/C_0) = 6/r_p (D_e t/\pi)^{(1/2)}$$

$C_t$  : La concentration en solution à l'instant  $t$ .

$C_0$  : La concentration initiale en solution.

$r_p$  : La dimension d'une particule de l'adsorbant.

$D_e t$  : Coefficient de diffusion effective.

Le coefficient de vitesse de diffusion  $k'$  est :  $k' = 6/r_p (D_e/\pi)^{(1/2)}$ .

- Quatrième étape : l'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.

La vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide et/ou par la vitesse de diffusion du soluté à l'intérieur de la particule (Weeber et Van Vliet, 1980). De plus, la capacité d'adsorption d'une substance absorbante est en fonction non seulement de sa surface spécifique et de la nature de la

substance adsorbée, mais aussi de la concentration de celle-ci dans le milieu ambiant (Beaudry, 1984).

### 2.3.4 Facteurs influençant la capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un solide dépend de nombreux facteurs :

**a) La surface spécifique :** on mesure l'efficacité d'un adsorbant, par sa surface développée ou plus précisément le rapport surface/masse exprimé en ( $m^2/g$ ). Cette surface est indépendante de la granulométrie du matériau et dépend plutôt de sa porosité.

L'aire spécifique d'un solide est généralement déterminée par la méthode BET. Les argiles, comme la bentonite ont une surface spécifique variant de (40 à  $800 m^2/g$ ) (Grim, 1968). Les charbons actifs peuvent développer des surfaces spécifiques très importantes (600 à  $1200 m^2/g$ ).

**b) La porosité :** la plupart des adsorbants d'importance pratique sont des solides poreux. L'importance de ce paramètre est surtout relative à la sélectivité géométrique des molécules à adsorber. En effet, la plus ou moins grande diffusion dans les pores sera influencée par le diamètre des pores (Everelt, 1979).

**C) La polarité :** la polarité des molécules est souvent causée par une déformation stérique due aux forces de champ électrique. Dans le cas des adsorbants non polaires, la rétention des substances non polaires est préférentielle et l'affinité pour le substrat croît généralement avec la masse moléculaire de l'adsorbat (Richard, 1980), c'est le cas du charbon actif par exemple. Les adsorbants polaires (argiles, alumine, silice) adsorbent surtout les composés polaires (Everelt, 1979).

### 2.3.5 Modélisation de l'adsorption

Dans les études de réaction de sorption, il est très fréquent de relier la concentration en complexes de surface formés à l'équilibre (quantité de soluté retenue par le solide  $q_e$ ) à la concentration en équilibre en soluté dans la phase liquide ou gazeuse  $C_e$  (Al Mardini ,2008).

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

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

### a. Isotherme 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. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée ( $q$ ) est liée à la capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ), à la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) du soluté et à la constante d'affinité ( $K$ ) par l'équation:

$$\frac{q_m}{q} = \frac{b C_e}{1 + b C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation (Stumm et Morgan, 1981) :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \cdot q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

En portant  $1/q$  en fonction de  $1/C_e$  on obtient une droite de pente  $1/(bq_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $q_m$  et  $b$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres  $q_m$  et  $K$  qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de  $b$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide, la valeur de  $q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire.

Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle (Stumm et Morgan, 1981): l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.



### b. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. L'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (Stumm et Morgan, 1981) Elle se présente sous la forme:

$$q = K_f C_e^{1/n_f}$$

**Q:** Quantité adsorbée par gramme du solide.

**Ce:** Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

**K<sub>f</sub>et1/n<sub>f</sub>:** constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique (Stumm et Morgan, 1981):

$$\mathbf{Log(q)= Log(K_f) + (1/n_f) Log(Ce)}$$

En traçant **Log(q)** en fonction de **Log(Ce)**, on obtient une droite de pente **1/n<sub>f</sub>** et d'ordonnée à l'origine **Log(K<sub>f</sub>)**.

### 2.3.6 Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide (Errais, 2011). La diffusion dans les macrospores n'est pas influencée par la surface de l'adsorbant, alors que la diffusion dans les micropores, ou dans un gel, se produit sous l'influence de la surface. Une fois que l'adsorbat a diffusé jusqu'au site, la réaction molécule-solide, ou l'adsorption à proprement parler, est la dernière étape. Celle-ci n'est habituellement pas déterminante dans la cinétique globale du processus d'adsorption (Vallerand, 2010).

Différents modèles sont disponibles pour décrire la cinétique d'adsorption et permettent aussi de déterminer certains paramètres caractéristiques de la cinétique.

### a) Modèle pseudo premier ordre

L'équation de Lagergren (1998) est une expression de pseudo premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide-solide. Elle est représentée de la manière suivante :

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

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

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

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

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites  $q = 0$  à  $t = 0$  et  $q = q$  à  $t = t$  donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

En traçant  $\log(q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$ , on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption  $K_1$ .

### b) Modèle pseudo seconde ordre

Le modèle de pseudo second ordre est fréquemment utilisé en adsorption d'une gamme large de polluants et pour divers matériaux adsorbants. Contrairement au modèle du premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption (Crini et al. 2007).

Le modèle du pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante sous la forme linéaire (Ho et al, 2000) :

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

Où :  $k_2$  est la constante cinétique du pseudo second ordre ( $\text{g mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique  $k_2$  et la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ), peuvent être obtenues grâce à la représentation  $t / qt = f(t)$ .

### **2.3. 7 Résultats des travaux antérieurs sur l'élimination des nitrates par adsorption sur la bentonite**

Depuis quelques années, de nombreux laboratoires de recherche se sont intéressés à la recherche de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels comme les argiles. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature (Ayari et al, 2004). La bentonite est une sorte d'argile en couches composée principalement de montmorillonite. Ses cations intercouche sont échangeables avec des cations inorganiques / organiques, qui servent de piliers entre des couches adjacentes de la montmorillonite (Cousin, 1980).

Mena-Duran et al,( 2007) ont testé l'efficacité de l'utilisation d'une montmorillonite calcique activée chimiquement pour l'élimination des nitrates en solution aqueuse. Ainsi, ils ont confirmé que l'adsorption est proportionnelle à la durée d'agitation, et que la montmorillonite calcique activée par l'acide chlorhydrique donne le meilleur rendement d'élimination (22,28%) pour une masse d'argile de 1 g/l et une teneur initiale en nitrates égale à 40 mg/l.

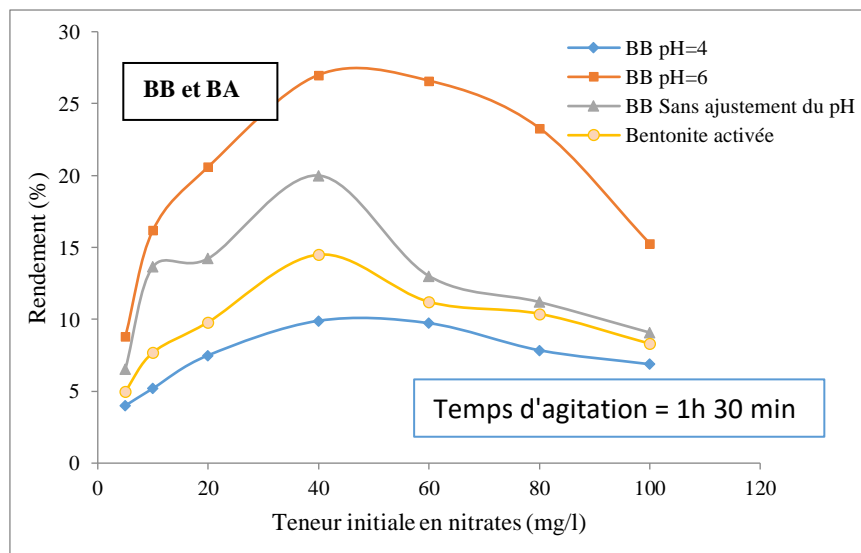
Les possibilités d'adsorption par les argiles pourront varier considérablement. Cependant, l'importance de cette adsorption dépend du type d'argile, du pH de la solution et des électrolytes en présence (Bhatnagar et Sillanpaa, 2011).

Une étude réalisée par (Ben Saci et Madjet en 2012) 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 la bentonite brute de Maghnia et par la même bentonite à l'état activée par l'acide sulfurique à 110 °C.

Une compatibilité a été remarquée entre les résultats obtenus en eau de forage et en solutions synthétiques d'eau distillée et que l'efficacité d'élimination des nitrates.

Ils ont constaté une désorption des nitrates au-delà du temps d'équilibre. Ce temps est de 1 heure 30 minutes les deux bentonites. En eau de forage, ce temps devient plus long et est de 3 heures. Le pH de traitement influe sur les rendements d'élimination des nitrates. Les meilleurs rendements sont obtenus à pH égal à 6 dans le cas du traitement avec la bentonite brute (BB) (figure 5).

Dans l'intervalle de concentration initiale de nitrates allant de 5 à 100 mg / litre d'eau distillée et pour une dose constante de l'adsorbant (1 g/l), ils ont constaté que la teneur initiale en nitrates élevée peut limiter l'efficacité du procédé par utilisation de la BB et de la BA car les teneurs résiduelles en nitrates restent supérieur à la norme de potabilité (tableau 7).



**Figure 5:** Evolution du rendement d'élimination des nitrates par adsorption sur la bentonite brute (BB) et la bentonite activée (BA) en fonction de la teneur initiale en nitrates en eau distillée (Dose de l'adsorbant = 1g/l) (Ben Saci et Madjet en 2012)

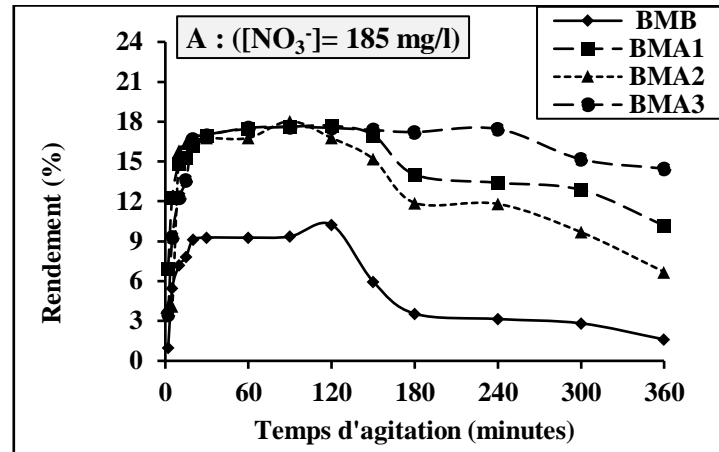
**Tableau 3** : Résultats optima de la dénitrification des solutions contenant de fortes teneurs en nitrates par différents adsorbants (Ben Saci et Madjet en 2012).

Adsorbant (1g/l)	Teneur initiale en nitrates (mg/l)	Teneur résiduelle en nitrates (mg/l)	Rendement d'élimination des nitrates (%)
BB à pH = 6 (Temps d'agitation = 1h 30 min)	60	44,04 < 50 mg/l	26,60
	80	61,36 > 50 mg/l	23,30
	100	84,72 > 50 mg/l	15,28
BA (Temps d'agitation = 1h 30 min)	60	53,27 > 50 mg/l	11,22
	80	71,69 > 50 mg/l	10,38
	100	91,69 > 50 mg/l	8,31

Selon les résultats de cette partie de l'étude (Ben Saci et Madjet en 2012), Quel que soit le paramètre réactionnel, l'efficacité d'élimination (R(%)) des deux adsorbants testés varie selon l'ordre suivant : R (%) BB > R (%) BA

Selon les travaux de Kebiel (2015), Kheliel et al (2016), Ouakouak (2017), l'étude cinétique de l'adsorption des ions nitrate sur la bentonite montre que le processus d'adsorption est lent

L'élimination des nitrates en utilisant la bentonite de Mostaganem brute (BMB) et activées en présence de l'acide sulfurique à 10 % à 15 minutes (BMA1), 1 heure (BMA2) et 3 heures (BMA3) pour l'eau testées ( eau souterraine de la région d'El Ghrous [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]) présente des rendements assez faibles (figure 6 , tableau4 ) (Kebiel, 2015).



**Figure 6:** Evolution du rendement d'élimination des nitrates par adsorption sur les bentonites de Mostaganem (BMB, BMA1, BMA2 et BMA3 (1g/l)) en fonction du temps d'agitation (Kebiel, 2015).

**Tableau 4:** Récapitulatif des rendements obtenus à l'équilibre de la cinétique d'adsorption des nitrates l'eau traitée sur les bentonites de Mostaganem brute (BMB) et activées (BMA1, BMA2 et BMA3) (Kebiel, 2015).

Eau traitée	$[\text{NO}_3^-]_0$	Bentonite de Mostaganem (1g/l)							
		Brute		Activée Rap = 0,2					
				15 minutes		1 heure		3 heures	
		BMB		BMA1		BMA2		BMA3	
		Te (m)	R (%)	Te (m)	R (%)	Te (m)	R (%)	Te (m)	R (%)
Eau souterraine	185	120	10,24	90	17,61	90	<b>18,03</b>	90	17,61

■  $[\text{NO}_3^-]_0$ : Teneur initiale en nitrates (mg/l),  
 ■ Te (m): Temps d'équilibre (minutes),  
 ■ R (%): Rendement d'adsorption des nitrates (%).

## 2.4 Conclusion

Après avoir présenté une synthèse bibliographique sur la coagulation-floculation et sur l'adsorption, nous avons pu retenir que l'adsorption des nitrates sur un matériau adsorbant est intéressante surtout lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. La coagulation-floculation peut permettre également d'aboutir à une bonne élimination des nitrates.

Nous avons revu quelques résultats des travaux concernant l'élimination des nitrates par adsorption sur bentonite et par coagulation-floculation. Ceci afin de mettre en évidence l'importance des résultats obtenus et de prévoir les paramètres sur lesquelles il faut se baser pour emporter du plus, par notre étude expérimentale, dont les résultats seront exposés ultérieurement.

## Deuxième partie

### Etude expérimentale



# Chapitre I

## Matériel et méthodes

## 1.1. Introduction

Ce chapitre présente la méthodologie mise en œuvre pour la partie expérimentale du mémoire. Il inclut tout d'abord une description des caractéristiques des solutions et des réactifs utilisés ainsi que les méthodes de dosage de différents paramètres physico-chimiques. Une description des deux procédés utilisés : la dénitrification des eaux par l'adsorption sur la bentonite et la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium sera également présentée.

## 1.2 Préparation des solutions

### 1.2.1 Solutions mères des nitrates

La préparation de la solution mère a été conduite dans l'eau distillée ayant une conductivité de 2 à 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$  et un pH compris entre 4,66 et 6,36.

La solution mère des nitrates a été préparée à 100 mg de  $\text{NO}_3^-/\text{l}$  en faisant dissoudre 0,163 g de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ) dans 1 litre d'eau distillée. Cette solution est stable pendant au moins 6 mois. Cette solution a été utilisée pour la préparation des solutions étalons pour le dosage des nitrates ainsi que pour la préparation des solutions synthétiques.

### 1.2.2 Solution mère de sulfate d'aluminium

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  et de masse molaire égale à 666,6 g/mol.

Une solution mère de 10 g/l est préparée par dissolution de cette poudre dans de l'eau distillée.

## 1.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau traitée

Afin de réaliser les essais de traitement, nous avons choisi une eau de source commercialisée de Djurjura (située à Manbaa Arfou, Cheurfa - Bouira). Les caractéristiques physico-chimiques de cette eau, que nous avons réalisées au niveau du laboratoire, sont regroupées dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Djurjura.

Paramètre	Eau de Djurjura
pH	7,76
Conductivité ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	697
TAC( $^{\circ}\text{F}$ )	13
TH ( $\text{F}^{\circ}$ )	49,3
$\text{Ca}^{+2}$ (mg/l)	134,4
$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)	37,68
$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	68
$\text{Cl}^{-}$ (mg/l)	114,46
$\text{NO}_3^{-}$ (mg/l)	33,02
$\text{Na}^{+}$ (mg/l)	65
$\text{K}^{+}$ (mg/l)	2
$\text{Fe}^{3+}$ (mg/l)	0
$\text{PO}_4^{3-}$ (mg/l)	0
$\text{NO}_2^{-}$ (mg/l)	0,2632

## 1.4. Méthodes de dosage

### 1.4.1. Dosage des nitrates

Nous avons dosé les nitrates dans les échantillons d'eau par spectrophotométrie en UV (Rejsek, 2002; Tardat-Henry et Beaudry, 1984), en utilisant le spectrophotomètre UV/Visible (JENWAY 6305 UV) (Figure 7 ).



**Figure 7** : Spectrophotomètre UV-visible utilisé pour le dosage des nitrates

### 1.4.1.1. Principe de dosage des nitrates par spectrophotométrie en UV

Cette méthode peut être utilisée uniquement pour des eaux contenant une très faible quantité de matières organiques, elle est donc applicable sur des eaux de forage destinées à la consommation humaine (Rejsek, 2002; Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

- La mesure de l'absorbance en UV à 220 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions synthétiques d'eau distillée.
- En eaux naturelles, du fait de l'absorbance des matières organiques dissous à 220 nm, mais également à 275 nm, une seconde mesure à 275 nm peut être réalisée pour corriger l'absorbance obtenue à 220 nm. L'acidification de l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique à 1 mol/l permet d'éviter les interférences de l'hydroxyde ou du carbonate de calcium à des concentrations supérieures à 1g de CaCO<sub>3</sub>/l.
- La droite d'étalonnage respecte la loi de Berr-Lambert pour des concentrations en nitrates inférieures à 11 mg d'azote des nitrates (N-NO<sub>3</sub>) par litre (48,71 mg de nitrates (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) par litre). Il est possible de transformer cette concentration en NO<sub>3</sub>/l par la formule suivante :

$$C_{NO_3} = C_{N-NO_3} \times 62/14$$

Où :

- 62 = masse molaire de l'ion nitrate en g/mol,
- 14 = masse molaire de l'azote en g/mol.

### 1.4.1.2. Courbe d'étalonnage

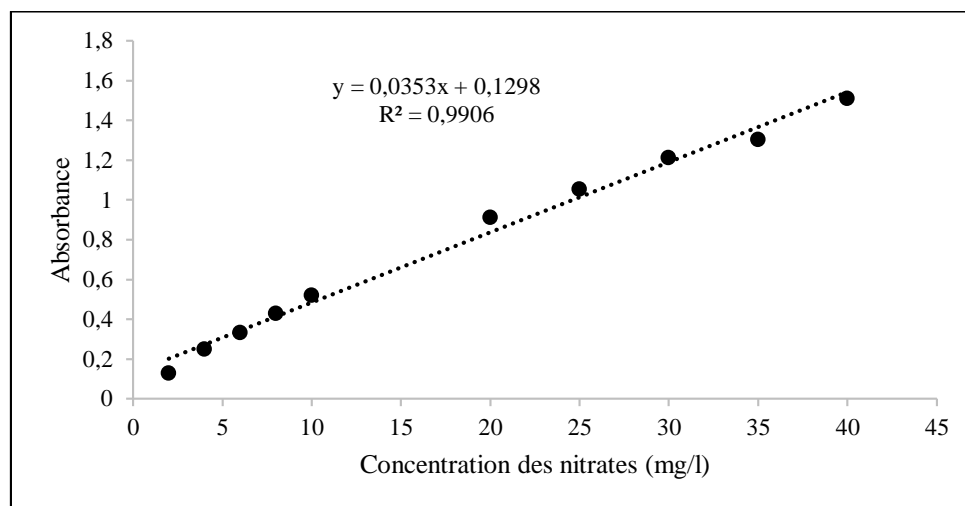
A partir de la solution mère à 100 mg NO<sub>3</sub>/l, on prépare une série des solutions étalons des nitrates (0 à 40 mg/l) en eau distillée. Pour chaque solution on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde 220 nm, puis à représentés graphiquement pour obtenir l'équation de la courbe d'étalonnage :

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

Dans le tableau 6 et sur la figure 8 on a représenté un exemple de la courbe d'étalonnage.

**Tableau 6:** Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates

<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/l)</b>	2	4	6	8	10	20	25	30	35	40
<b>Abs à 220 nm</b>	0,129	0,249	0,333	0,431	0,521	0,913	1,054	1,212	1,304	1,510

**Figure 8:** Courbe d'étalonnage de la mesure des nitrates ( $\lambda = 220$  nm)

#### 1.4.1.3. Dosage des nitrates dans les échantillons d'eau

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

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

#### 1.4.2. Détermination des paramètres de la qualité de l'eau

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

- **pH** : On a mesuré le pH des échantillons d'eau à l'aide d'un pH mètre HANNA instruments (pH 210) (figure 9). Avant chaque essai nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4,01 et 7.



**Figure 9** : pH mètre utilisé au cours des essais

- **Conductivité** : Elle est mesurée au moyen d'un conductimètre électrique de type « Biobloc scientifique LF 315 », donnant des mesures en  $\mu\text{s}/\text{cm}$  et en  $\text{ms}/\text{cm}$  (figure 10).



**Figure 10** : Conductimètre utilisé pour la mesure de la conductivité des échantillons d'eau

- **Titre alcalimétrique complet (T.A.C)** : L'échantillon d'eau à analyser est additionné de quelques gouttes (2 à 3) de méthylorange puis titré à l'aide d'acide sulfurique jusqu'au virage du jaune à l'orange. Le TAC est exprimé en milliéquivalents par litre ou en degrés français (Tardat-Herny et Beaudry, 1984).
- **Titre hydrométrique (TH)** : La dureté totale ou hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Le mode opératoire consiste à prélever 100 ml d'eau à analyser, ajouter 5 ml de solution tampon ( $\text{pH} = 10$ ) et une pincée d'indicateur coloré (Noir Eriochrome T). Enfin, on verse la solution d'EDTA jusqu'au virage du rouge vieux au bleu vert, ce volume versé correspond à la dureté totale (en °F) (Rodier et al et al, 2009).

- **Dosage du calcium** : Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont dosés par complexométrie dans un milieu alcalin à  $\text{pH} = 12$ , en présence de la soude ( $\text{NaOH}$ ) avec le Murexide comme indicateur coloré. Nous titrons par l'EDTA ( $N = 0,02 \text{ éq/l}$ ) jusqu'au virage pourpre, ce volume versé correspond à la dureté calcique (en °F) (Rodier et al et al, 2009).
- **Mesure du Magnésium** : La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium), exprimé en degrés français (Rodier et al et al, 2009).
- **Dosage des chlorures** : Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), en présences de chromate de potassium ( $\text{KCrO}_4$ ) jusqu'à apparition d'une coloration rouge brique, c'est le principe de la méthode de Mohr (Rodier et al, 2009).
- **Dosage du sodium et potassium** : Les ions sodium et potassium sont dosés par photométrie de flamme (JENWAY clinical PFP7) (figure 11).
  - Afin d'effectuer le dosage du sodium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de  $1000 \text{ mg de Na}^+/\text{l}$ , préparée par dissolution de  $\text{NaCl}$  dans l'eau distillée.
  - Afin d'effectuer le dosage du potassium, les solutions étalons sont préparées par dilution à partir d'une solution mère de  $100 \text{ mg de K}^+/\text{l}$ , préparée par dissolution de  $\text{KCl}$  dans l'eau distillée.

La teneur de  $\text{Na}^+$  ou de  $\text{K}^+$  dans l'échantillon est déterminée après avoir utilisé une solution étalon de  $100 \text{ mg/l}$  pour le sodium et de  $10 \text{ mg/l}$  pour le potassium.



**Figure 11** : Spectrophotomètre à flamme utilisé pour le dosage du sodium et du potassium

- **Dosage des ions  $\text{SO}_4^{2-}$**  : Le dosage a été réalisé sur un photomètre de type «PALINTEST». à une longueur d'onde spécifique (520 nm) réglée sur le photomètre «PALINTEST» après l'ajout d'un réactif adéquat selon le catalogue de l'appareil.
- **Dosage des ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$**  : Nous avons utilisé un multi paramètre photomètre HI 83200 pour la dosage de chaque élément nous avons suivi le mode opératoire indiqué par le catalogue de l'appareil en choisissant le programme et le réactif chimique adéquats.



**Figure 12:** Multiparamètre photomètre HI83200

### 1.5. Description des essais d'élimination des nitrates

Pour la dénitrification de chaque eau : eau brute et dopée, nous avons réalisé des essais d'adsorption puis de coagulation-floculation et un troisième en traitant l'eau par coagulation-floculation suivi par une adsorption.

#### 1.5.1 Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en discontinu, sur un agitateur magnétique en adoptant différentes conditions opératoires. Deux essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur la dénitrification des eaux souterraines sur la bentonite. Tels que la cinétique de la rétention des nitrates par l'adsorbant et la dose de l'adsorbant.



### 1.5.1.1. Caractéristiques de l'adsorbant utilisé

Pour la réalisation des essais d'élimination des nitrates par adsorption, nous avons utilisé la bentonite de Mostaganem.

La bentonite de Mostaganem est une argile qui provient des gisements de M'Zila (Mostaganem). C'est une bentonite calcique, de couleur gris et de surface spécifique inférieure à celle de la bentonite de Maghnia et elle est égale à 65 m<sup>2</sup>/g.

Les caractéristiques de cette bentonite sont déterminées par le laboratoire de l'unité de l'ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux) et sont résumées dans le tableau 7.

**Tableau 7 :** Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Mostaganem (ENOF, 2005).

Bentonite	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	pH	Cations échangeables (méq/100g)			
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
Mostaganem	65	9,1	43,6	4,2	25,2	6,0

### 1.5.1.2 Cinétique d'adsorption

Les cinétiques de la dénitrification des eaux souterraines sont réalisées sur un agitateur magnétique par mise en contact de 1000 ml de l'échantillon à dénitrifier avec une dose constante de bentonite (1g/l).

Les solutions traitées sont agitées pendant 6 heures. Les prélèvements au cours du temps, ainsi que le dosage de la teneur résiduelle des nitrates permet de suivre la cinétique de sa rétention sur l'argile testée.

Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 µm de porosité (figure 13 ). Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH et la teneur des nitrates.

Afin d'observer le pouvoir adsorbant de la bentonite, on calcule le rendement (R%) d'élimination suivant la formule :

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

Où :  $C_0$  et  $C_r$  représentent respectivement les concentrations initiales et résiduelles en nitrates exprimées en mg/l.



a) Agitation



b) Filtration sous vide

**Figure 13 :** Etapes des essais d'adsorption

#### 1.5.1.3. Effet de la dose de bentonite

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant sur la dénitrification des eaux traitées a été réalisée en variant la dose de l'argile de 0,1 à 4 g/l.

#### 1.5.2. Essais de coagulation-floculation

Les essais de coagulation-floculation ont été réalisés selon le protocole du Jar-Test, qui consiste à introduire dans un flocculateur de laboratoire (Fisher 11198) des béchers, remplis chacun de 500 ml de la solution à traiter et contenant une dose précise du coagulant (figure).

Au cours de notre étude, les échantillons traités par le sulfate d'aluminium sont soumis pendant 3 min à une agitation rapide de 200 tr/min. La vitesse est par la suite réduite à 60 tr/min pour une durée de 17 min. L'échantillon prélevé est soumis à une filtration sous vide sur membrane de 0,45  $\mu\text{m}$ . Le filtrat est ensuite prélevé pour mesurer la teneur des nitrates résiduelle, puis le pH de la solution.

Nous avons réalisé les essais de coagulation-floculation en eau de source Djurjura ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 18 \text{ mg/l}$ ) et sur la même eau dopée à  $[\text{NO}_3^-]_0 = 100 \text{ mg/l}$ . Nous avons étudié l'effet de la dose du coagulant (10 à 400 mg/l).



**Figure 14** : Flocculateur utilisé pour les essais de coagulation-floculation.

### 1.5.3 Essais de combinaison coagulation-floculation- adsorption

Pour chaque eau (Brute et traitée nous avons réalisé une coagulation-floculation par ajout de 400 mg/l et de 600 mg/l de sulfate d'aluminium successivement. Ces doses sont considérés comme des doses optimales des essais de coagulation-floculation. 500 ml du surnageant après le premier traitement de chaque eau a été traitée par adsorption en utilisant 1g/l de la bentonite. Après 1 heure d'agitation (Temps d'équilibre). On a réalisé un prélèvement afin de déterminer la teneur résiduelle de nitrates et le pH final.

### 1.6. Conclusion

Ce chapitre donne des renseignements sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées pour les essais de dénitrification, les différents adsorbants et les réactifs utilisés. Ainsi que les processus expérimentaux pratiqués durant notre étude.

Nous avons d'abord décrit la préparation des solutions nécessaires à nos essais, les principales méthodes analytiques, puis on a fait une description des étapes des essais d'adsorption et de coagulation-floculation. Les résultats et leurs interprétations sont présentés dans les chapitres suivants.

## **Chapitre II**

# **Résultats des essais d'élimination des nitrates**

# **Conclusion Générale**

---

## Conclusion Générale

L'objectif de notre travail a été d'apprécier la possibilité de l'élimination des nitrates des eaux souterraines par combinaison successive entre la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium avec adsorption sur une bentonite.

Deux grandes parties ont été nécessaires pour présenter notre travail, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La première partie du mémoire comporte deux chapitres. Le premier chapitre a été consacré à la réalisation d'une synthèse bibliographique sur les nitrates. Il en ressort que les nitrates sont naturellement présents dans les sols et dans l'eau. Cependant, une forte concentration en nitrates, générée par les activités humaines (engrais, épandage de lisier, eaux usées non traitées...), peut être dangereuse pour la santé humaine (en particulier les nourrissons) car ils se dégradent en nitrites toxiques dans l'organisme.

Au-delà de l'enjeu pour l'alimentation en eau potable, l'excès des nitrates peut être aussi responsable de l'eutrophisation des cours d'eau (asphyxie du milieu naturel par prolifération algale). De ce fait plusieurs réglementations ont fixé des teneurs limites des nitrates dans les eaux de consommation. Il en ressort également de notre synthèse bibliographique que les eaux algériennes sont touchées par le problème de pollution par les nitrates.

Le deuxième chapitre de la partie bibliographique, nous a permis de passer en revue les techniques de coagulation floculation et d'adsorption. Il s'est avéré que ces deux techniques techniques d'aboutir à un rendement de dénitrification assez faible dans le cas où les eaux sont fortement chargées en nitrates.

La seconde partie du mémoire a été consacrée à la présentation et l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans cette étude. Cette partie a été présentée en deux chapitres. Le premier chapitre a été sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux utilisées pour les essais de dénitrification, On a exposé également une idée sur les méthodes de dosage, et comme préparation des solutions nécessaires à nos essais, puis on a fait une description des étapes des essais d'adsorption et de coagulation-floculation.

Le deuxième chapitre de la partie expérimentale présente les résultats des essais d'élimination des nitrates par chaque procédé choisi et par combinaison successive de la

coagulation floculation et adsorption. Les essais de dénitrification ont concernés l'eau de source commercialisée de Djurjura (située à Manbaa Arfou, Cheurfa - Bouira). C'est une eau à une teneur en nitrates égale à 33,02 mg/l. La deuxième eau est la même eau de Djurjura dopée à 100 mg/l en nitrates. A partir de ces résultats on a pu arriver aux conclusions suivantes :

- Pour les deux échantillons traités, le rendement d'élimination des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose du coagulant jusqu'à une certaine dose qu'on peut considérer comme optimale. Au-delà de cette dose le rendement diminue.
- Les doses optimales du coagulants sont assez élevées et sont de 400 mg/l en eau brute et de 600 mg/l en eau dopée. En revanche, les rendements d'élimination des nitrates sont assez faibles de l'ordre de 5,18 % en eau brute et 16,51 % en eau dopée.
- Les doses optimales de sulfates d'aluminium augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates.
- Le temps d'équilibre d'adsorption des nitrates sur la bentonite de Mostaganem pour les deux eaux peut être estimé à 1 heure.
- l'analyse de ces données a montré que la cinétique d'adsorption des nitrates sur la bentonite brute et activée de Mostaganem peut suivre le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Les valeurs  $q_e$  expérimentale (3,655 mg/g, 27,602 mg/g), sont assez proche des valeurs de  $q_e$  calculée par le modèle de pseudo second ordre (3,992 mg/g, 28,902 mg/g) pour l'eau brute et pour l'eau dopée respectivement.
- L'efficacité d'élimination des nitrates augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant introduit, une diminution du rendement a été constatée lorsque la dose de l'argile dépasse 1 g/l.
- Les rendements de dénitrification par chaque procédé testé semblent être dépendants de la concentration initiale en nitrates de l'eau à traiter. Ces deux procédés sont intéressants seulement pour une eau moyennement chargée en nitrates.
- Le procédé d'adsorption par utilisation de la bentonite de Mostaganem est plus efficace que la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.
- L'efficacité du traitement des deux échantillons d'eau est améliorée selon le procédé de traitement appliqué comme suit :

R(%) Coagulation-floculation au sulfate d'aluminium < R(%) Adsorption sur la bentonite de Mostaganem < R(%) traitement successif par coagulation-floculation puis par adsorption.

## Références Bibliographiques



---

## Références

- **Achour S., Youcef L.** (2002). Excès en fluor et essais de défluoruration des eaux souterraines du sud Algérien. WATMED, Colloque international sur l'eau dans le bassin méditerranéen : Ressources et développement Durable, 10-13 Octobre, Monastir, Tunisie.
- **Al Mardini F.** (2008). Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitier, France.
- **Ayari F. Srasra E., Trabelsi A.M.** (2004). application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée. Journal de physique IV, N° 122, pp.229-234.
- **Bahroun S., Kherici B . H.**(2011). Evaluation de l'indice de pollution organique dans les eaux naturelles. Cas de la région d'El Terf (Nord - Est algérien), Larhyss Journal, N°9, pp.171-178.
- **Banas J., Lata C.** (2006). Les nitrates. Rapport, Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution, Université Paris-Sud, France.
- **Beaudry J.P.** (1984). Traitement des eaux, Edition le griffon d'argile, Québec.
- **Ben Saci A.G, Madjet A.M.** (2012). Dénitrification des eaux par des procédés physico-chimiques, Mémoire de Master en Hydraulique urbaine, Université Biskra, Algérie.
- **Benmani. K,** Coll. (1995). Pollution des eaux par les nitrates en Algérie. 2<sup>ème</sup> colloque national Climat et Environnement. Oran. Algérie.
- **Bentouati L., Bouzidi A.** (2011). Etude de la qualité des eaux souterraines de la wilaya Sétif, Science lib, Editions mersenne. Vol.3, N° 111207.
- **Bhatnagar A, Kumar E, Sillanpaa M (2010).** Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies. Chemical Engineering Journal.Vol, 163, N°3, pp.317-323.
- **BhatnagaR A, Sillanpaa M.** (2011). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, Chemical Engineering Journal, Vol. 168, n°2, pp.493-504.
- **Boudjadja A., Messahel M., Pauc H. (2003).** Ressources hydriques en Algérie du Nord, Revue des sciences de l'eau, Vol.16, N°3, pp.285-304.

- **Chitour C.E.** (1992). Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Ed. OPU, Alger.
- **Cousin S** (1980). Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation-décantation, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V, France.
- **Crini G. Badot P. M. Crini n. M. Torri G** (2007). Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 1, pp50-56.
- **Degremont.** (1989). Mémento technique de l'eau, Ed. Degremont, Paris.
- **Deng L., Shi Z.** (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, N° 637, pp.188–196.
- **Drouiche A., Rezeg A., Bougherira N., Hamzaoui W., Djabri L.** (2011). Mise en évidence d'une pollution des eaux par les nitrates au niveau de la nappe du Miopliocène d'El-Ghrous (Biskra), 1er séminaire international d'étude sur l'agriculture biologique et développement durable. Les 13 et 14 Février, Oran, Algérie.
- **ENOF** (2005). Rapport d'analyse des bentonites de Maghnia (Hammam Boughrara) et de Mostaghanem (M'zila), Laboratoire ENOF, Maghnia, Algérie.
- **Errais E.** (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles – Etudes de l'adsorption de colorants organiques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement. Université de Strasbourg. France.
- **Everelt D.H.** (1979). Adsorption at the liquid/solid interface: Colloid surface, Vol.3, Chap2, the Chemical soc.London.
- **Fiessinger F.** (1976). La coagulation : errements anciens et connaissances nouvelles, Techniques et science municipales, n°4.
- **FNE** : France Nature Environnement (2012). Qualité des eaux : pollution diffuse, Eau Qualité, Fiche thématique 6, pp.1-4
- **Gaudreau D., Mercier M.** (1998). La contamination de l'eau des puits privés par les nitrates en milieu rural, Module de santé environnementale de la direction de la santé publique de la Montérégie, Régie régionale de la santé et des services sociaux -Montérégie, Québec, 49p.

- **Grim R.E.**(1968). Clay mineralogy. Ed, Mac Graw Hill. New York. Second Edition.
- **Guesbaya N.** (1998). Elimination des composés organiques par le procédé de coagulation-floculation, Thèse de Magister en hydraulique, Université de Biskra (Algérie).
- **Ho Y.S., Ng J.Y., Mckay G.** (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol.29, N°2, pp.189-232.
- **JORA** ; Journal Officiel de la République Algérienne. 2011. La qualité de l'eau de consommation humaine. Décret exécutif N°11-125 du 17 Rabie Ethani 1432. Imprimerie Officielle. Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
- **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.
- **Kheliel O., Ouakouak A.E.K., Youcef L., Achour S.** (2015), Dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif et par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, LARHYSS Journal, Editeur Laboratoire LARHYSS, N° 21, pp. 181-190.
- **Kheliel O., Youcef L., Achour S.** (2017). Les nitrates dans les eaux souterraines de la région d'El-Ghrous (Biskra) et possibilités de traitement, Larhyss Journal, N°30, pp. 349-360.
- **Kheliel O., Youcef L., Achour S.** (2018). Qualité des eaux souterraines de la nappe du mi pliocène de la région de Biskra et risque de la pollution par les nitrates, Courrier du Savoir, N° 25, pp.135-142.
- **Kheliel O., Youcef.L., Ouakouak. A., Achour S.** (2016). Dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra (Algérie) par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem brute et activée. Cinquième Forum de l'eau. 21-22 Mars 2016. Mahdia, Tunisie.
- **L'hirondel J., L'hirondel J-L.** (1996) Les nitrates et l'homme, le mythe de leur toxicité, les Editions de l'institut de l'environnement, 142 p.
- **Lacasas E, Canizares P, Saez C, Fernandez F.J, Rodrigo M.A** (2011). Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation, Chemical Engineering Journal,N°171, pp.1012-1017 .
- **Lagergren S.** (1898), About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, N° 24 (4), pp.1-39.

- **Larakeb M, Youcef L.**(2016), Elimination du zinc par des procédés physico-chimiques: Application de l'adsorption et de la coagulation-floculation, Ouvrage édité par Presses Académiques Francophones, 176 pages . Lieu d'édition : Sarrebruck, Allemagne ISBN-13: 978-3841639189.
- **Lefebvre M.** (1990). Coagulation des substances humiques aquatiques par le fer ferrique en milieu aqueux, effet de la préoxydation, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (France).
- **Levallois P., Phaneuf D.** (1994). La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé, Revue Canadienne de santé publique, Vol.85, N°3, pp.192-196.
- **Levallois P., Phaneuf D.** (1994). La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé. Rev. Can. santé publique, N°85, pp.192-196.
- **Li H., Parent L.E., Karam A., Tremblay C.** (2003). Efficiency of soil and fertilizer nitrogen in a humid cool and acid sod-potato system. Plant Soil, Vol.251, pp.23-36.
- **Malhotra S.K, Fred LEE G, Rohlich G.A** (1964). Nutrient removal from secondary effluent by Alum flocculation and lime precipitation, Int.J.Air Wat. Poll. pergamon Press, Vol. 8, pp.487-500.
- **Memento technique** (1989). Mémento technique de l'eau. Tome 2. 9e éd. Edition du cinquantenaire 1989. Editeur : Rueil-Malmaison : Degremont, 1989. Description : LV-[900] p).
- **Memotec N°7.** (2006). L'élimination Des nitrates pour la production d'eau potable, Pi, Www.Gls.Fr.
- **Mena-Duran C.J, Sun kou M.R, Lopez T, Azamar-barrios J.A, Aguilar D.H, Dominguez M.I, odriozola J.A, Quintana P .** (2007). Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, Applied Surface Science, N°235, 5762-5766.
- **Meybeck M.** (1982). Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers. Amer. J. Sci., 282, pp.401-450.
- **Morales Suarez Varela M., Lopis-Gonzalez A., Tejerizo-Perez M.** (1996). Nitrates in drinking water and stomach cancer risk. Cancer Detec Prev , N°20, pp. 263-269.
- **OMS.** (2008). Nitrate and nitrite in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva, Suisse.

- **Ouakouak Ak** (2017). Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, soutenue en Mai 2017, département de génie civil et d'hydraulique, université de Biskra.
- **Ramade F.** (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ed science International, Paris, 786 p.
- **Ramade F.** (2005). Eléments d'écologie : Ecologie appliquée. 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 864 pp.
- **Ratel M-O., Debrieu C.** (2002). Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique, FNDAE, hors série n°4.
- **Rejsek F.** (2002). Analyse des eaux. Aspects réglementaires et techniques, Collection biologie technique, Série Sciences et techniques de l'environnement. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine.
- **Richard Y** (1980). Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, Conférence Université de Limoges. France.
- **Robert L.** (1989). Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'Ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, pp.2730-2731.
- **Rodier J., Legube B., Merlet N., Coll.** (2009). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9<sup>ème</sup> édition (Entièrement mise à jour), Ed. Dunod, Paris, France.
- **SBSC** (Santé et Bien-être Social Canada), (1992). Le Nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, 9 p.
- **Sedrati N.** (2011). Origines et caractéristiques physico-chimiques des eaux de la wilaya de Biskra Sud-Est algérien. Thèse de doctorat en hydrogéologie. Université Annaba, Algérie.
- **Stumm W., MORGAN J.J.** (1981). Aquatic chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd., New York.
- **Tardat-Henry M., Beaudry J. P.** (1984). Chimie des eaux, Ed. Le griffon d'Argile INC, Canada.
- **Vallerand R.** (2010). Adsorption d'acide polygalacturonique et d'acide abiétique sur des silices modifiées, de l'alumine des résines échangeuses d'ions. Mémoire de fin d'étude. Université du Québec. Canada.

- 
- **Venkateswari R., Ganesh R., Deenadayalan M., Mahender E., Ramachandran B., Janakiraman L.** (2007). Transient methemoglobinemia in an infant. *Clinic Brief*, Vol.74, pp.1037-1038.
  - **Walker R.** (1990), Nitrates, nitrites and N-Nitrosocompounds : A review of the occurrence in Food and diet and the toxicologique implications. *Food Add. Cont.*, N° 7, pp.717-768.
  - **Wang Y, Gao B.Y, Yue W.W, Yue Q.Y, (2007).** Adsorption kinetics of nitrate from aqueous solutions onto modified wheat residue. *Colloids Surf. A* 308, pp. 1–5.
  - **Weber W.J., Morris J.C.,** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng*, N° 89, pp. 31–60.
  - **Weeber W.J, Smith E.H.** (1987). Simulation and models for adsorption process, *environ. Sci. Technol*, N° 11, pp.1140-1150.
  - **Weeber W.J., Van Vliet B.M.**(1980). Fundation concepts for application of activated carbon in water and wastewater treatment, in *activated adsorption of organics from the aqueous phase*, Ed by SUFFET I.Hand MAC GUIRE J.M, Ann.arbor Science, Michigan (USA), 1, pp.15-41.
  - **Wehbe N.** (2008). Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Mémoire de Doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1, France.
  - **Weyer P., Cerhan J., Kross B., Hallberg G., Kantamneni J., Breuer G.** (2001). Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women's Health Study. *Epidemiology*, Vol.12, pp.327-38.
  - **Youcef L, Achour S.** (2014), Elimination de polluants des eaux (Fluor, cadmium, phosphates). Application des procédés de précipitation chimique et d'adsorption, Ouvrage édité par Presses Académiques Francophones, 208 pages. Lieu d'édition : Sarrebruck, Allemagne ISBN : 978-3-8381-4406-1.
  - **Youcef L. Achour S.** (2005). Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques. *LARHYSS Journal*, N°4, pp.129-140, Biskra, Algérie.
  - **Zhu ZL.** (2000). Loss of fertilizer N from plants. Soil system and the strategies and Techniques for its reduction. *Soil Environ*, Vol.9, pp. 1- 6.
  - **Ziani D.**(2009). Impact de la pollution agricole et urbaine sur la qualité des eaux souterraines de l'aquifère de Ain Jasser. Est Algérien, Mémoire de Magister en Hydraulique, Université de Batna, Algérie.