

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider–Biskra Faculté  
des Sciences et de la technologie  
Département de Génie civil et d'Hydraulique  
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة المدنية والري  
المرجع:.....

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du Diplôme de

## Magister en : Hydraulique

Option : Hydraulique Urbaine et Ouvrages

Thème

### **Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines**

Présenté par :

**Kheliel Oussama**

Soutenu publiquement le 01/10/2014

**Devant le jury composé de :**

Dr. Achour Samia	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. Barkat Djamel	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Guergazi Saâdia	Professeur	Examineur	Université de Biskra
Dr. Youcef Leila	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra

## Remerciements

Ce travail a été effectuée au sein du Laboratoire qualité et traitement des eaux (LARHYSS), à l'université Mohamed Kheider de Biskra, sous la direction de Madame ACHOUR Samia, professeur à l'université de Biskra, qu'elle veuille accepter l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a accordé à mes travaux de recherche, et pour l'honneur qu'elle me fait en présidant de jury de soutenance de ce mémoire.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma promotrice Madame YUCEF Leila, professeur à l'université de Biskra, qui m'a encadré tout au long de la réalisation de mon mémoire. Je suis entièrement reconnaissant des compétences, des bons conseils, des encouragements qu'elle m'a transmis pendant mes études de magister. Plus particulièrement, je la remercie pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanent.

Je remercie sincèrement à Monsieur BARKAT Djamel, professeur à l'université de Biskra, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Je remercie également Mademoiselle GUERGAZI Saadia, professeur à l'université de Biskra, pour avoir accepté de juger ce travail et participer au jury de soutenance de ce mémoire.

J'aimerais également remercier Monsieur ACHOUR Bachir, directeur du laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS) pour son aide permanent.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes amis, pour leur soutien et encouragements. Je remercie ma famille qui m'a encouragé pendant les périodes les plus dures. Ainsi que, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

## Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité d'un charbon actif en grains (CAG) et un charbon actif en poudre (CAP) pour la dénitrification des eaux souterraines.

En solutions synthétiques d'eau distillée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40\text{mg/l}$ ), l'étude de la présence des éléments minéraux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) a montré que ces ions ont un effet inhibiteur sur l'adsorption des nitrates particulièrement les sulfates et les chlorures.

Les essais de dénitrification des eaux souterraines ont montré que les rendements obtenus en utilisant le CAG sont nettement supérieurs à ceux obtenus en présence du CAP. Le procédé est plus efficace à pH acide (pH égal à 4). Quelque soit l'adsorbant testé, on a constaté une désorption des nitrates au-delà du temps d'équilibre, ce temps varie selon l'adsorbant. Le rendement de dénitrification augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,1 à 4 g/l). En effet, pour les deux adsorbants, les pourcentages de dénitrification varient d'une eau à l'autre. Ce résultat revient probablement à la différence dans la concentration des éléments minéraux inhibiteurs.

L'utilisation du charbon actif comme adjuvant de coagulation lors de la dénitrification des eaux par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium permet l'amélioration du rendement de dénitrification.

**Mots clés:** Nitrate, eaux souterraines, adsorption, CAP, CAG, adjuvant de coagulation.

## Abstract

The aim of this work is to test the effectiveness of a granular activated carbon (GAC) and powdered activated carbon (PAC) for the denitrification of groundwater.

In synthetic solutions of distilled water ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40\text{ mg / l}$ ), the study of the presence of mineral elements ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) has shown that these ions have an inhibitor effect on the adsorption of nitrate especially sulphate and chloride.

Denitrification of groundwater testing showed that removal efficiencies obtained using the GAC are significantly higher than those obtained in the presence of the PAC. The process is more effective at acid pH (pH 4). Whatever the tested adsorbent, desorption of nitrate beyond the equilibrium time was established, this time varies according to the adsorbent. The performance of denitrification increases with the increase of the dose of the adsorbent (0,1 to 4 g/l). In fact for the two adsorbent, denitrification percentages vary from water to another. This result is probably the difference in the concentration of inhibitors mineral elements.

The use of activated carbon as an adjuvant of coagulation during denitrification of wastewater by coagulation-flocculation with aluminium sulphate allows the improvement of the performance of denitrification.

**Key words:** Nitrate, groundwater, adsorption, PAC, GAC, coagulation adjuvant.

## ملخص

إن الهدف من هذا العمل هو تقدير مدى فعالية الفحم المنشط الحبيبي و الفحم المنشط الناعم لإزالة النترات من المياه الجوفية .  
 في المحاليل المحضرة باستعمال الماء المقطر ( $[NO_3^-]_0 = 40$  مغ/ل) ، دراسة تواجد العناصر المعدنية ( $Ca^{2+}$  ،  $PO_4^{3-}$  ،  $SO_4^{2-}$  ،  $CO_3^{2-}$  ،  $Cl^-$  ،  $Mg^{2+}$ ) بين أن لهاته الشوارد تأثير سلبي على إمتزاز النترات خصوصا السولفات و الكلوريد.  
 تجارب إزالة النترات من المياه الجوفية أظهرت أن مردودية استعمال الفحم المنشط الحبيبي أعلى من الفحم المنشط الناعم. هذه العملية تكون أكثر فعالية في وسط حمضي (pH=4). مهما كانت المادة الممتزة المستعملة، لاحظنا عملية عكسية للأمتزاز بعد زمن التوازن، هذا الزمن يتغير حسب المادة الممتزة. مردودية إزالة النترات تتحسن بزيادة كمية الفحم المنشط المستعملة (0,1 - 4 غ/ل). بالنسبة لنوعي الفحم المنشط ، نسبة إزالة النترات تختلف من مياه إلى أخرى و هذا يعود إلى الاختلاف في تركيز العناصر المعدنية في هاته المياه.  
 استعمال الفحم المنشط كمادة مساعدة في عملية التخرر أثناء إزالة النترات من المياه عن طريق التخرر و التكتل بواسطة سولفات الألمنيوم يسمح بتحسين المردود.

**الكلمات المفتاحية :** النترات، مياه جوفية، إمتزاز، الفحم المنشط الناعم، الفحم المنشط الحبيبي، مساعد في التخرر

## Sommaire

### Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines

Liste des figures .....	I
Liste des tableaux.....	IV
Introduction Générale.....	1
Première partie : Etude bibliographique	
Chapitre I : Caractères généraux des nitrates	
I.1. Introduction .....	4
I.2. Formes de l'azote.....	4
I.3. Cycle de l'azote .....	5
I.3.1. La fixation .....	6
I.3.2. L'assimilation .....	6
I.3.3. L'ammonification .....	6
I.3.4. La nitrification .....	6
I.3.5. La dénitrification.....	7
I.4. Le nitrate .....	7
I.5. Les caractéristiques physico-chimiques du nitrate .....	7
I.6. Domaines d'utilisation des nitrates.....	8
I.7. Sources des nitrates dans l'eau .....	8
I.8. Les effets des nitrates .....	9
I.8.1. Effet sur l'environnement.....	9
I.8.1.1. Eutrophisation .....	10
I.8.1.2. Fuites des nitrates et pollution nitrique des nappes souterraines .....	11
I.8.2. Effets sur l'organisme .....	11
I.8.2.1. La méthémoglobine et maladie des bébés bleus.....	13

---

I.8.2.2. Effets cancérigènes.....	13
I.8.2.3. Autres effets.....	14
I.9. Réglementation sur la potabilité de l'eau.....	14
I.9.1. Norme algérienne.....	14
I.9.2. Norme de l'OMS.....	14
I.9.3. Norme européenne.....	14
I.9.4. Norme française.....	15
I.9.5. Norme américaine.....	15
I.10. Pollution des eaux par les nitrates en Algérie.....	15
I.10.1. Les eaux souterraines.....	16
I.10.2. Les eaux de surface.....	18
I.10.3. Les eaux minérales.....	21
I.11. Conclusion.....	22

## Chapitre II : Techniques d'élimination des nitrates

II.1. Introduction.....	23
II.2. Procédés biologiques.....	23
II.3. Procédés physico-chimiques.....	23
II.3.1. Coagulation-floculation.....	24
II.3.2. Réduction catalytique.....	25
II.3.3. Osmose inverse.....	26
II.3.4. Electrodialyse.....	26
II.3.5. Nanofiltration.....	27
II.3.6. Echange d'ions.....	28
II.4. Adsorption des nitrates sur matériaux adsorbants.....	29
II.4.1. Description du phénomène d'adsorption.....	29
II.4.1.1. Adsorption chimique.....	30
II.4.1.2. Adsorption physique.....	30

---

II.4.2. Les facteurs influençant l'adsorption .....	30
II.4.2.1. La température .....	31
II.4.2.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	31
II.4.2.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	31
II.4.2.3.1. La surface spécifique.....	31
II.4.2.3.2. La polarité.....	31
II.4.2.3.3. La porosité .....	32
II.4.3. Différents types d'isothermes d'adsorption .....	32
II.4.3.1. Capacité d'adsorption .....	32
II.4.3.2. Concept d'isotherme d'adsorption .....	32
II.4.3.2.1. Isotherme de Langmuir .....	33
II.4.3.2.2. Isotherme de Freundlich.....	33
II.4.4. Cinétique d'adsorption.....	34
II.4.5. Adsorption sur le charbon actif .....	35
II.4.5.1. Production et activation du charbon .....	36
II.4.5.2. Propriétés et caractéristiques du charbon actif .....	36
II.4.5.3. Mise en œuvre du charbon actif .....	38
II.4.6. Synthèse des travaux d'élimination des nitrates par adsorption sur le charbon actif .....	39
II.5. Conclusion .....	42

## Deuxième partie : Etude expérimentale

### Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1. Introduction .....	43
I.2. Points de prélèvements des échantillons d'eau .....	43
I.3. Préparation des solutions mères .....	44
I.3.1. Solution mère des nitrates .....	44
I.3.2. Solutions mères des éléments minéraux.....	44
I.3.3. Solution mère de sulfate d'aluminium .....	45
I.4. Caractéristiques des charbons actifs .....	45

I.4.1. Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG) .....	45
I.4.2. Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP) .....	45
I.5. Méthodes de dosage .....	46
I.5.1. Dosage des nitrates.....	46
I.5.1.1. Principe de dosage des nitrates par spectrophotométrie en UV .....	46
I.5.1.2. Courbe d'étalonnage .....	47
I.5.1.3. Dosage de l'échantillon.....	47
I.5.2. Dosage des éléments minéraux.....	48
I.5.3. Dosage des paramètres de la qualité de l'eau .....	48
I.6. Description des essais .....	49
I.6.1. Essais d'adsorption .....	49
I.6.1.1. La cinétique .....	49
I.6.1.2. Effet du pH de traitement .....	50
I.6.1.3. Effet de la dose du charbon actif.....	50
I.6.1.4. Effet de la présence d'éléments minéraux.....	50
I.6.2. Essais de coagulation-floculation .....	51
I.7. Conclusion.....	51

Chapitre II : Effet de la présence des éléments minéraux sur l'adsorption des nitrates sur  
charbon actif

II.1. Introduction .....	52
II.2. Adsorption des nitrates en présence des éléments minéraux spécifiques .....	52
II.3. Résultats et discussion .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.1. Influence du pH de traitement sur l'adsorption des nitrates .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2. Influence des éléments minéraux ( $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur l'adsorption des nitrates .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2.1. Influence de la concentration initiale des cations $\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}$ ..	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
II.3.2.2. Influence de la concentration initiale des anions $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ et $\text{PO}_4^{3-}$	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>



---

II.4. Conclusion .....	54
 Chapitre III : Application de la dénitrification par adsorption sur charbon actif à des eaux souterraines de la région de Biskra  	
III.1. Introduction.....	68
III.2. Résultats et discussion .....	68
III.2.1. Cinétique d'adsorption.....	68
III.2.1.1. Effet du temps d'agitation.....	68
III.2.1.2. Effet du type de charbon actif testé et du pH de traitement .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.1.2.1. Effet du type de charbon actif .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.1.2.2. Effet du pH de traitement .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.1.3. Diffusion des nitrates.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.2. Effet de la dose de charbon actif .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.2.1. Détermination des isothermes d'adsorption.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.3. Influence de la minéralisation des eaux souterraines sur l'adsorption des nitrates.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.4. Combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.4.1. Détermination de la dose optimale de sulfate d'aluminium .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.4.2. Effet des adjuvants de coagulation .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.2.5. Comparaison entre la dénitrification sur le charbon actif et par le sulfate d'aluminium en absence et en présence d'un adjuvant (CAG ou CAP) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
III.3. Conclusion .....	70
Conclusion Générale .....	96
Références Bibliographiques.....	99

## Liste des figures

Figure 1: Les différentes formes de l'azote.....	5
Figure 2: Le cycle de l'azote .....	6
Figure 3: Le faciès chimique de l'ion nitrate.....	8
Figure 4: Le phénomène d'eutrophisation .....	10
Figure 5: Cycle des nitrates chez l'homme .....	12
Figure 6: Réduction de la méthémoglobinémie par transfert d'un électron du NADH à l'hémoglobine .....	13
Figure 7: Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac .....	13
Figure 8: La double couche ionique.....	24
Figure 9: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption .....	29
Figure 10: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grains d'adsorbant .....	34
Figure 11: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif .....	37
Figure 12: Courbe d'étalonnage de la mesure des nitrates ( $\lambda = 220$ nm) .....	47
Figure 13: Effet du pH de traitement sur l'élimination de $\text{NO}_3^-$ par adsorption sur CAP en eau distillée au temps d'équilibre ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40$ mg/l, $[\text{CAP}] = 1$ g/l).....	52
Figure 14: Comparaison des résultats optima de dénitrification par adsorption sur CAG (1 g/l) en eau distillée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40$ mg/l) et en eau de forage ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37$ mg/l) aux temps d'équilibres .....	53
Figure 15: Influence de la teneur initiale en éléments minéraux ( $\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{Ca}^{2+}$ ) sur l'élimination des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40$ mg/l) en eau distillée par adsorption sur CAG ( $[\text{CAG}] = 1$ g/l) <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure 16: Influence de la teneur initiale en éléments minéraux ( $\text{Mg}^{2+}$ ; $\text{PO}_4^{3-}$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur l'élimination des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40$ mg/l) en eau distillée par adsorption sur CAG ( $[\text{CAG}] = 1$ g/l)..... <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	

Figure 17: Influence de la teneur initiale en éléments minéraux ( $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Ca}^{2+}$ ) sur l'élimination des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) en eau distillée par adsorption sur CAP ( $[\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 18: Influence de la teneur initiale en en éléments minéraux ( $\text{Mg}^{2+}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur l'élimination des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) en eau distillée par adsorption sur CAP ( $[\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 19: Evolution du rendement d'élimination de magnésium par adsorption sur CAG et CAP en présence des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) en eau distillée ( $[\text{CAG}] = [\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 20: Evolution du rendement d'élimination de calcium par adsorption sur CAG et CAP en présence des nitrates en eau distillée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{CAG}] = [\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 21: Evolution du rendement d'élimination des sulfates par adsorption sur CAG et CAP dans la solution des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{CAG}] = [\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 22: Evolution du rendement d'élimination des phosphates par adsorption sur CAG et CAP dans la solution des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{CAG}] = [\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) .**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 23: Influence du temps d'agitation sur la dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur le charbon actif en grains ( $[\text{CAG}] = 1 \text{ g/l}$ ).....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 24: Influence du temps d'agitation sur la dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur le charbon actif en poudre ( $[\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 25: Récapitulatif et comparaison des résultats optima de dénitrification sur les adsorbants (CAG et CAP) testés en eaux souterraines au temps d'équilibre .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 26: Evolution du pH dans un milieu non tamponné pendant l'adsorption des nitrates sur le deux types de charbon actif en fonctions du temps d'agitation dans les eaux souterraines ( $[\text{CAG}] = [\text{CAP}] = 1 \text{ g/l}$ ) .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 27: Diffusion-adsorption des nitrates des eaux souterraines sur le charbon actif en grains .....**Erreur ! Signet non défini.**

Figure 28: Diffusion-adsorption des nitrates des eaux souterraines sur le charbon actif en poudre ..... **Erreur ! Signet non défini.**

- Figure 29: Evolution de la teneur résiduelle en nitrates des eaux souterraines en fonction de la dose de charbon actif en grains ( $[CAG] = 0,1$  à  $4$  g/l) .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 30: Evolution de la teneur résiduelle en nitrates des eaux souterraines en fonction de la dose de charbon actif en poudre ( $[CAP] = 0,1$  à  $4$  g/l).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 31: Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines sur les charbons actifs (CAG et CAP) à pH 4 selon les isothermes de Langmuir et de Freundlich ( $[CAG] = [CAP] = 0,1$  à  $4$  g/l).....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 31: Exploitation des résultats d'adsorption des nitrates des eaux souterraines sur les charbons actifs (CAG et CAP) à pH 4 selon les isothermes de Langmuir et de Freundlich**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 32: Comparaison entre la qualité chimique des eaux souterraines testées**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 33: Evolution du rendement d'élimination des nitrates en fonction de la dose de sulfate d'aluminium ( $[Alun] = 10$  à  $600$  mg/l) .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 34: pH de formation de l'hydroxyde d'aluminium .....**Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 35: Evolution du rendement de l'élimination des nitrates en fonction de la dose de l'adjuvant de coagulation ( $[CAG] = [CAP] = 0$  à  $300$  mg/l).....**Erreur ! Signet non défini.**



## Liste des tableaux

Tableau 1: Le métabolisme des nitrates .....	12
Tableau 2: Résumé des normes de potabilité concernant les nitrates dans l'eau potable.....	15
Tableau 3: Variations de la composition nutritive des eaux des différents oueds en Algérie.....	20
Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux minérales en Algérie .....	21
Tableau 5: Les grands types des membranes utilisées dans la nanofiltration .....	27
Tableau 6: Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	30
Tableau 7: Caractéristiques poreuses des charbons actifs.....	38
Tableau 8: Résumé des résultats de l'ensemble des travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur les différents types de charbon actif .....	41
Tableau 9: Localisation des points de prélèvements.....	43
Tableau 10: Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines prélevées dans la région de Biskra .....	44
Tableau 11: Caractéristiques des solutions mères de sels utilisés .....	45
Tableau 12: Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates dans l'eau distillée.....	47
Tableau 13: Longueur d'onde pour chaque élément minéral.....	48
Tableau 14: Les teneurs initiales des éléments minéraux introduits dans les solutions synthétiques des nitrates en eau distillée .....	50
Tableau 15: Résultats de l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif (CAG, CAP) Influence de la teneur initiale en $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ et $\text{Cl}^-$ dans l'eau distillée ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 16: Résultats de l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif (CAG, CAP) Influence de la teneur initiale en $\text{SO}_4^{2-}$ dans l'eau distillée.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 17: Résultats de l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif (CAG, CAP) Influence de la teneur initiale en $\text{PO}_4^{3-}$ et $\text{CO}_3^{2-}$ dans l'eau distillée.....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Tableau 18: Récapitulatif des temps d'équilibres obtenus pour les eaux souterraines testées.....	70
Tableau 19: Récapitulatif des résultats d'élimination des nitrates des eaux souterraines sur le CAG et le CAP sans ajustement du pH ( $[\text{CAG}] = [\text{CAP}] = 1\text{g/l}$ ) .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

Tableau 20: Coefficients des vitesses de diffusion  $k'$  et coefficients de corrélation  $R^2$  **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 21: Constantes des modèles de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption des nitrates des eaux souterraines sur les charbons actifs (CAG et CAP) à pH 4 .....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 22: Résultats optima des essais concernant l'effet de la dose de sulfate d'aluminium sur la dénitrification des eaux par coagulation-floculation .....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 23: Résultats optima de l'élimination des nitrates par la combinaison sulfate d'aluminium / charbon actif (CAG ou CAP) .....**Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 24: Comparaison des rendements optima de dénitrification sur le charbon actif et par le sulfate d'aluminium seul ou en combinaison avec le charbon actif (CAG ou CAP) ... **Erreur ! Signet non défini.**





**ETUDE DU POUVOIR ADSORBANT DU CHARBON ACTIF POUR  
LA DENITRIFICATION DES EAUX SOUTERRAINES**

**Introduction Générale**

## Introduction Générale

L'eau est indispensable à la vie, et pourtant un ensemble de facteurs en réduisent toujours la disponibilité : croissance démographique, production agricole, pauvreté, mauvaise gestion des ressources en eau ou troubles politiques. Les ressources en eau potable se raréfient sur terre, alors que les besoins s'accroissent de jour à jour.

L'eau peut être aussi source de maladie du fait de sa contamination par des déchets ménagers, industriels, agricoles, par des excréta et divers déchets organiques.

Dans les pays en voie de développement à climat aride, le rôle des eaux souterraines est d'autant plus important qu'elles constituent souvent la seule source d'approvisionnement en eau potable et sont donc vitales pour le développement de ces pays (Travi, 1993).

En Algérie, les eaux souterraines sont polluées à partir de la surface et sont irréversiblement endommagées par l'intrusion d'eau saline, la surexploitation des couches aquifères entame la capacité de celle-ci à retenir l'eau, ce qui provoque l'enfoncement des couches sous-jacentes. Certain nombre de villes se révèlent incapables de fournir en quantité suffisante de l'eau potable et des équipements d'hygiène, donc l'eau est menacée dans sa qualité et sa quantité (Remini, 2010). Cependant, les insuffisances existantes dans la protection de ces eaux face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants organiques et minéraux indésirables dans les eaux destinées à la consommation (Legube, 1996), dont les nitrates, qui se retrouvent dans l'environnement de façon naturelle mais de nombreuses activités humaines ont pour effet d'augmenter leur concentration dans l'eau et le sol (Santé Canada, 1992).

L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensifs, favorise l'apparition des nitrates dans l'eau. Les installations septiques déficientes, de même que la décomposition de la matière végétale et animale, peuvent aussi être une source des 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 ; Yapo et al, 2009).

La solubilité des nitrates dans l'eau facilite la migration vers l'aquifère à laquelle se rajoute les transferts par macropores ce qui diminue le temps de transfert, et donc le risque de contamination est plus important si le sol recouvrant la nappe d'eau est vulnérable et si la nappe est peu profonde (Beven et Germann, 1982).

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 (Lebby et al, 1993 ; Venkateswari et al, 2007). L'enrichissement en nitrates des eaux est également responsable de déséquilibres écologiques tels que l'eutrophisation. Alors que l'élimination des ces ions paraît donc nécessaire avant de procéder à toute forme de traitement. Le seuil de 50 mg/l de  $\text{NO}_3^-$  (OMS, 2008), compris dans la définition de bonne qualité des eaux, a été déterminé afin de prévenir de tels risques.

Plusieurs procédés ont été développés pour le traitement des eaux souterraines riches en nitrates. Les traitements physico-chimiques et les traitements biologiques sont les plus connus et les plus utilisés. La voie physico-chimique consiste en des opérations de précipitation et de coagulation-floculation ... Elle nécessite plusieurs étapes et un contrôle rigoureux du pH (Moletta, 2002) ; de plus, cette voie emploie des réactifs qui sont souvent coûteux. La voie biologique faisant intervenir des étapes de nitrification et de dénitrification lors du traitement d'enlèvement des nitrates et qui sont émetteurs de produits secondaires indésirables, principalement  $\text{N}_2\text{O}$  connu pour son effet de serre (Moletta, 2002).

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 récupérer et les valorisés. Le procédé d'adsorption des ions nitrate sur un matériau adsorbant, pourrait être une des alternatives.

L'objectif de cette étude est d'observer le pouvoir adsorbant du charbon actif en grains (CAG) et en poudre (CAP) pour la dénitrification des eaux souterraines.

- ✓ Les solutions traitées sont des solutions synthétiques en eau distillée dopée des nitrates puis des eaux souterraines de la région de Biskra polluées par les nitrates.
- ✓ Différents paramètres réactionnels seront étudiés afin d'optimiser l'élimination des nitrates par utilisation de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP). Les paramètres réactionnels qui seront étudiés sont la cinétique de rétention des nitrates par l'adsorbant, le pH de traitement et l'effet de la dose de l'adsorbant.

- ✓ L'étude individuelle de la coexistence des éléments minéraux avec les nitrates en solutions synthétiques d'eau distillée, nous permettra d'expliquer les rendements de la dénitrification des eaux souterraines polluées.
- ✓ La présence d'un adjuvant de coagulation-floculation (CAG et CAP) des eaux souterraines sera également tester.

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

- La première partie est une synthèse bibliographique qui comportera deux chapitres. Le premier chapitre sera consacré à l'étude des caractéristiques et des origines des nitrates, la présence des nitrates dans les eaux et dans l'environnement, les effets des nitrates sur l'organisme et sur l'environnement, aussi on donnera une idée sur la réglementation concernant les nitrates et leur présence dans les eaux. A la fin de ce chapitre, on présentera un aperçu sur la pollution des eaux par les nitrates en Algérie. Au cours du second chapitre, on présentera les différents procédés d'élimination des nitrates en citant les avantages et les inconvénients de chaque procédé, et on terminera par une description du procédé utilisé étant l'adsorption sur le charbon actif.
- La seconde partie de l'étude est axée sur l'expérimentation. Elle sera partagée en trois chapitres. Nous décrirons dans le premier chapitre le protocole expérimental suivi ainsi que les principales caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines testées et les caractéristiques des charbons actifs utilisés. Dans le deuxième chapitre, nous présenterons l'effet de la présence de certains éléments minéraux sur l'adsorption des nitrates sur le charbon actif en solutions synthétiques d'eau distillée. Au cours du dernier chapitre on examinera les différents paramètres opératoires qui peuvent intervenir lors de l'application de l'adsorption sur charbon actif en grains (CAG) et en poudre (CAP) pour la dénitrification des eaux souterraines, étant la cinétique d'adsorption des nitrates, la dose de charbon actif en grains (CAG) et en poudre (CAP) introduite, le pH de traitement, l'effet de la minéralisation, ainsi que la teneur initiale en nitrates. Nous présenterons les résultats de la dénitrification des eaux souterraines par coagulation-floculation et ceux de la combinaison coagulation-floculation/adsorption sur le rendement du procédé.

**ETUDE DU POUVOIR ADSORBANT DU CHARBON ACTIF POUR**  
**LA DENITRIFICATION DES EAUX SOUTERRAINES**

**Première partie**

**Etude bibliographique**

# Chapitre I

## Caractères généraux des nitrates

## **I.1. Introduction**

La présence excessive des nitrates dans le sol peut contaminer les sources d'alimentation en eau et soulever des préoccupations pour la santé humaine et animale comme la méthémoglobinémie. La pollution et le devenir des nitrates dans les eaux et dans les sols constituent un problème et un intérêt environnemental majeur.

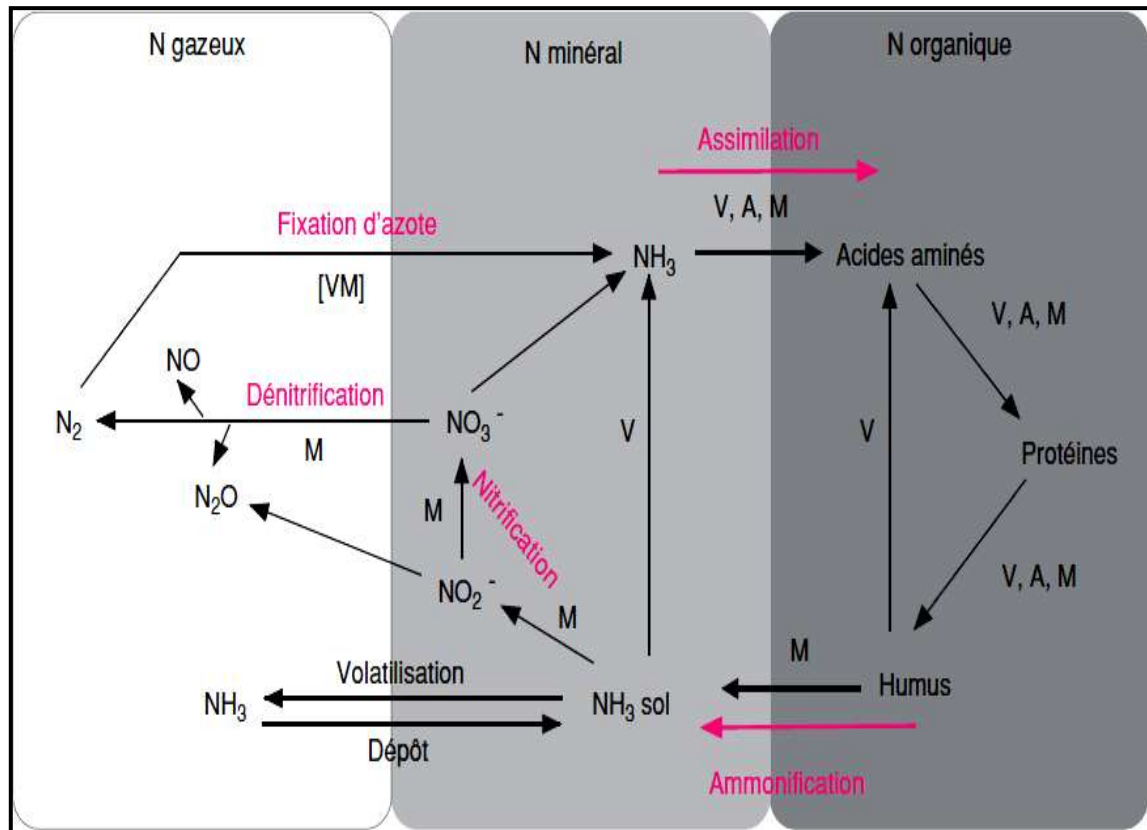
Ce chapitre a pour objectif d'étudier les caractéristiques physico-chimiques et l'origine des ions nitrate, ainsi que leurs effets sur la santé de l'homme. Nous donnerons une idée sur leur présence dans les eaux. Nous indiquerons les normes requises concernant les teneurs admissibles dans les eaux destinées à la consommation. Enfin, nous présenterons quelques données sur le problème de la pollution par cette substance indésirable dans les eaux algériennes.

## **I.2. Formes de l'azote**

L'azote est l'élément le plus abondant sur terre. Il représente 80 % de l'atmosphère terrestre, mais de toute cette quantité de l'azote, seule une très petite partie se retrouve dans le sol (0,02 %), le reste se retrouvant dans l'atmosphère sous forme plus ou moins inerte.

Dans le sol, l'azote se retrouve sous deux principales formes : l'azote organique et l'azote inorganique. La fraction organique représente la majeure partie, soit 95 % (Kauark Leite, 1990). L'azote inorganique est composé de l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), l'azote nitreux ( $\text{NO}_2^-$ ) et l'azote nitrique ( $\text{NO}_3^-$ ). L'azote organique est composé d'une partie facilement décomposable, la biomasse vivante, et d'une partie difficilement décomposable, essentiellement l'humus.

Dans les milieux naturels, on n'observe pas l'accumulation d'azote dans l'un ou l'autre compartiment car un équilibre s'instaure entre ces réservoirs. L'azote est un constituant essentiel pour toutes formes de vie, aussi bien dans les écosystèmes aquatiques que terrestres (l'homme prenant part à ces processus) (Portejoie et al, 2002). Les différentes interactions entre ces composés d'azote sont décrites dans la figure 1.



A: animaux, M: microorganismes, V: végétaux, [VM]: symbioses végétal/microorganisme

**Figure 1:** Les différentes formes de l'azote (Portejoie et al, 2002)

### I.3. Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote est le résultat du métabolisme microbien sur les composés azotés. Les transformations mises en jeu sont des réactions d'oxydoréduction modifiant le niveau de valence de l'atome azote. Les principales étapes du cycle de l'azote sont la fixation, l'assimilation, l'ammonification, la nitrification et la dénitrification (Ratel, 1992). Ces étapes sont présentées sur la figure 2 (Hauck, 1981).



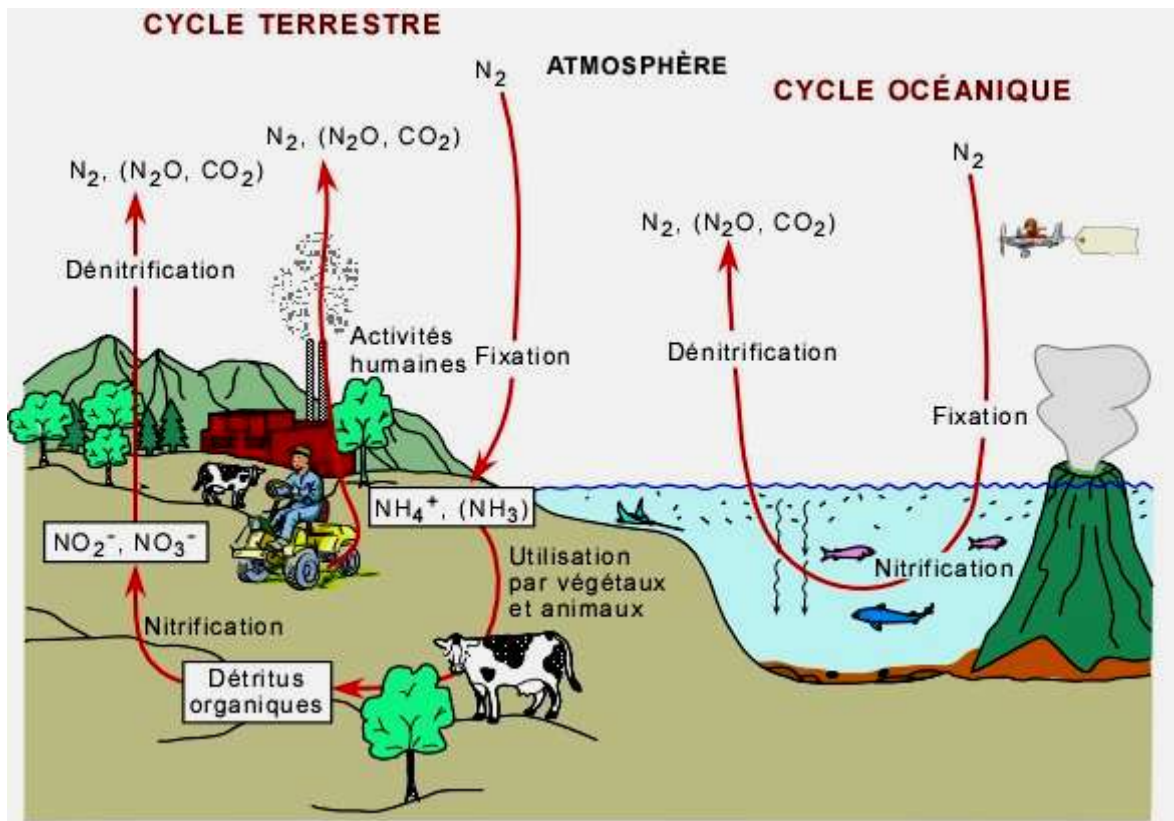


Figure 2: Le cycle de l'azote (Hauck, 1981)

### I.3.1. La fixation

Correspond au passage de l'azote atmosphérique ( $N_2$ ) en azote combiné sous l'action de certains organismes (Ratel, 1992).

### I.3.2. L'assimilation

L'assimilation est la transformation de la matière azotée minérale ou organique inerte en matière vivante (Ratel, 1992).

### I.3.3. L'ammonification

L'ammonification est la libération d'ammoniac à partir des matières azotées organiques (Ratel, 1992).

### I.3.4. La nitrification

La nitrification de l'ion ammonium ( $NH_4^+$ ), présent dans l'eau et le sol, résulte d'une double oxydation d'abord en nitrites ( $NO_2^-$ ) par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en nitrates ( $NO_3^-$ ) par les bactéries du genre *Nitrobacter* (Santé Canada, 1992).

### I.3.5. La dénitrification

La dénitrification est la réduction des nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) en azote gazeux ( $\text{N}_2$ ) par l'intermédiaire des bactéries (Ratel, 1992).

### I.4. Le nitrate

Les nitrates représentent la forme azotée souvent la plus présente dans les eaux naturelles, et constituent la composante principale de l'azote inorganique ( $\text{N}_{\text{-Inorganique}}$ ) ou minéral ( $\text{N}_{\text{-Minéral}}$ ), lui-même inclus majoritairement dans l'azote global (NGL) ou azote total (NT) avec une autre composante, l'azote organique ( $\text{N}_{\text{-Organique}}$ ) (Rodier, 1984). Ils sont essentiels à la croissance des végétaux qui les puisent dans le sol, mais peuvent devenir néfastes pour les plantes et les animaux s'ils sont trop abondants. Ils entrent dans la composition des engrais chimiques et naturels (fumiers). Ce sont des composés facilement mobilisés par les eaux de pluie, de drainage, de ruissellement ou d'infiltration.

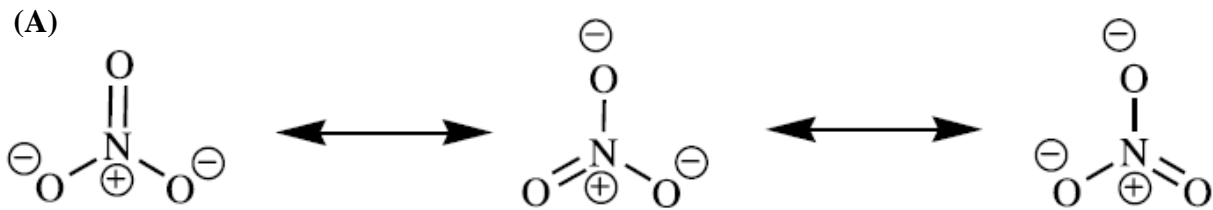
### I.5. Les caractéristiques physico-chimiques du nitrate

Le nitrate est un composé inorganique constitué 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. Selon Labchir (1999), le pH, l'aération, l'humidité, la température, le potentiel d'oxydoréduction, le rapport Carbone/Nitrate (C/N) et la concentration en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) sont les facteurs qui peuvent affecter la génération de nitrate.

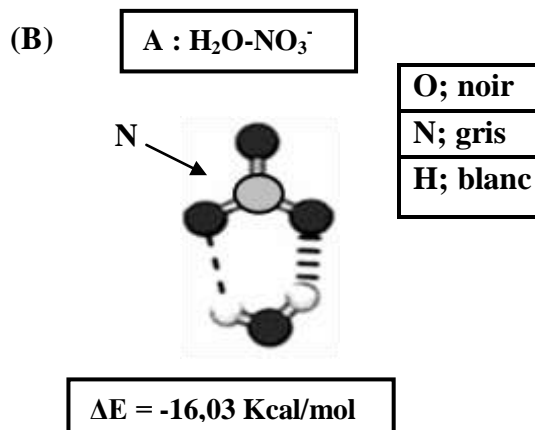
Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre la teneur importante dans les eaux souterraines (Boualla et Benaouda, 2011) :

- Les nitrates sont très solubles dans l'eau, donc très mobiles. Il suffit qu'ils soient en excédent par rapport aux besoins des plantes pour qu'ils soient lessivés vers les nappes souterraines ou qu'ils ruissellent vers les cours d'eau,
- La pénétration dans les sols est lente,
- La vitesse de migration est environ 1 m par an,
- Faible rétention par les particules du sol,
- Déplacement avec le flux d'eau,
- La teneur en nitrates dans les aquifères est influencée par les variations des apports, avec un retard correspondant au temps de transfert,
- L'entraînement des nitrates se fait par les pluies drainant c'est-à-dire celles qui tombent après que le déficit hydrique du sol, a été comblé.

D'après Oluyomi et al (2008), la figure 3 présente les aspects chimiques d'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ).



(A) : Distribution équivalente des charges sur les atomes d'oxygène du nitrate



(B) : Structure chimique du complexe nitrate/eau

**Figure 3:** Le faciès chimique de l'ion nitrate (Oluyomi et al, 2008)

### I.6. Domaines d'utilisation des nitrates

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate 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, pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques (Oluyomi et al, 2008).

### I.7. Sources des nitrates dans l'eau

D'un point de vue chimique, les nitrates sont des sels minéraux de l'acide nitrique. Ils sont très solubles dans l'eau, ne sont pas retenus par le sol et migrent vers les eaux superficielles et souterraines. Ils sont ainsi présents dans les eaux de boisson et dans l'alimentation. Substances présentes aussi à l'état naturel dans le milieu, les sources d'apport sont naturelles et intensifiées par l'usage anthropique (DGS, 2005).

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

La source anthropique majeure des nitrates qui perturbe le cycle de l'azote, est attribuable aux activités humaines (Santé Canada, 1992). L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associés aux cultures et à l'élevage intensifs, qui seront progressivement transformés 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).

Produits naturellement dans le sol superficiel ou apportés aux activités humaines, les nitrates en excès vont être entraînés vers la profondeur par un phénomène d'écoulement et de pénétration tout à fait naturel. Une fois arrivés dans la nappe phréatique, les eaux d'infiltration s'écoulent des points hauts vers les points bas et finissent par arriver dans les rivières, les lacs ou la mer (Le Clech, 1995).

## **I.8. Les effets des nitrates**

La présence des ions nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts (Casellas, 2002) :

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

### **I.8.1. Effet sur l'environnement**

Plusieurs études et recherches ont confirmé que les activités agricoles avec des conditions bien spécifiques peuvent avoir une influence négative sur l'environnement (Dewes, 1995 ; Sapek, 1997). En effet, les ions nitrate avec les ions phosphate, sont aujourd'hui la cause majeure de l'eutrophisation des eaux. Ces ions très solubles dans l'eau sont donc facilement drainés par les eaux de pluie, de ruissellement et d'infiltration. La pollution par les ions nitrate conduit à une modification de l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation des écosystèmes aquatiques, ainsi que des marées vertes qui représentent un type particulier d'eutrophisation marine côtière.

### I.8.1.1. Eutrophisation

L'eutrophisation d'un milieu aquatique désigne son caractère eutrophe (du grec eu « bien, vrai » et trophein « nourri ») c'est à dire riche en élément nutritif, initialement sans caractère négatif, mais souvent employé pour désigner le déséquilibre qui résulte d'un apport excessif de nutriments. L'eutrophisation se définit comme la manifestation, en termes de métabolisme général (production et respiration) d'un écosystème, d'apports exogènes de nutriments qu'il reçoit. Ces manifestations peuvent revêtir des formes extrêmement diverses selon les secteurs concernés du réseau hydrographique (Es-Salhi, 2007). Cet enrichissement en nutriments dans les systèmes aquatiques, appelé eutrophisation, qui est responsable de nombreux problèmes tels que la mort d'espèces marines, l'éclosion de cyanobactéries toxiques et l'anoxie des cours d'eau, ce qui résulte une perte de la biodiversité. La présence de concentrations excessives d'ions nitrate et de phosphate dans les écosystèmes d'eaux douces conduit à la prolifération non contrôlée des algues et des plantes qui se traduit par une augmentation des dépôts de matière organique au fond des cours d'eau et des lacs. Les bactéries et autres espèces hétérotrophes dégradent cette matière organique en utilisant de grandes quantités d'oxygène. Il s'en suit une hypoxie qui peut parfois engendrer l'asphyxie des poissons dans les systèmes très productifs ou hyper-eutrophes (Adriano, 1992). Aussi, des examens effectués par Ménesguen (2003) sur un site atteint du phénomène de marées vertes prouvent que la biomasse maximale atteinte annuellement est contrôlée par les apports d'azote et non par ceux de phosphore, il en déduit alors que l'azote est l'élément nutritif limitant de la croissance algale en fin de printemps et en été. Les phénomènes d'eutrophisation sont illustrés sur la figure 4.



Marrée vertes

Eutrophisation

**Figure 4:** Le phénomène d'eutrophisation (Mammeri, 2007)

### **I.8.1.2. Fuites des nitrates et pollution nitrique des nappes souterraines**

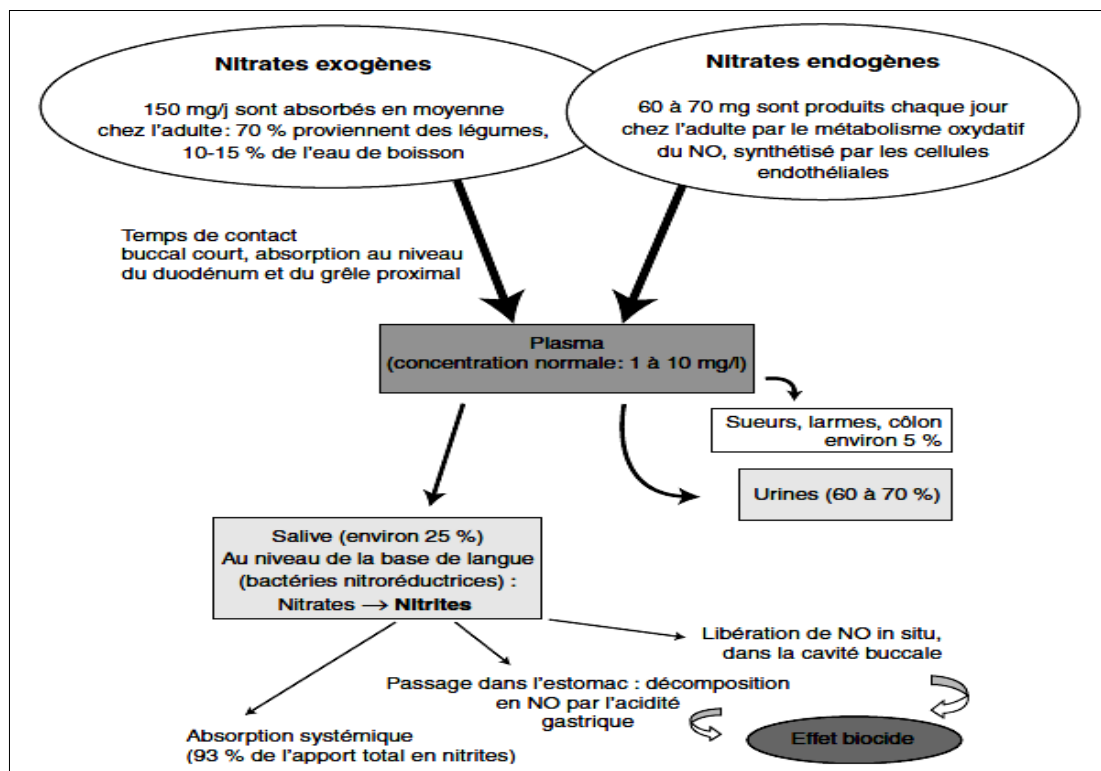
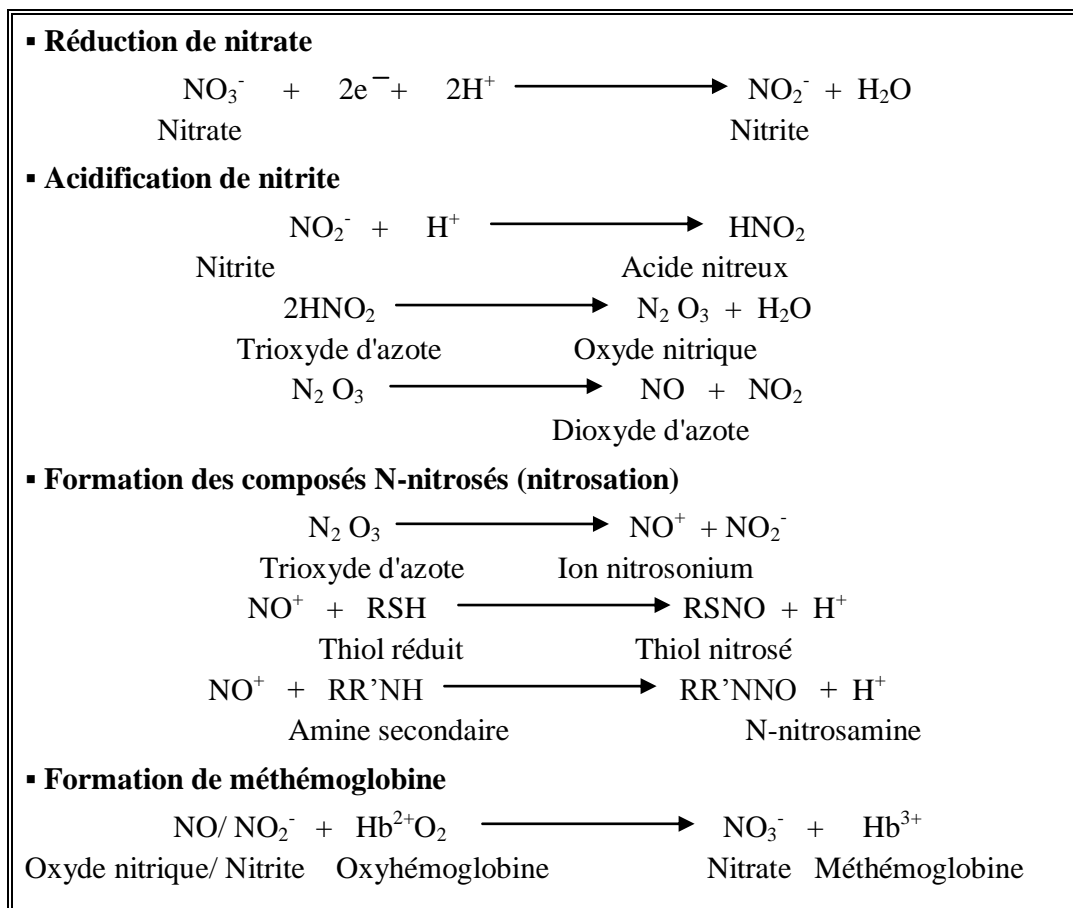
Les fuites des nitrates vers les eaux souterraines, que l'on peut également nommer lixiviation, se produisent en période d'excès hydrique lorsque la réserve en eau du sol est remplie. La lixiviation des nitrates est un processus physique naturel, qui peut être augmenté lorsque le cycle de l'azote est perturbé par certaines pratiques agricoles et certains changements d'occupation du territoire. Les processus du sol qui contrôlent le cycle de l'azote dans le sol, et donc la quantité d'azote, sont nombreux, mais les plus importants sont : l'absorption d'azote par les plantes, les apports d'engrais azotés (minéraux et organiques), la minéralisation, ainsi que la nitrification et la dénitrification. La concentration en nitrates du sol à un moment donné est le résultat de l'ensemble de ces processus (Guillaume, 2008).

Nombreuses études concernant la lixiviation des ions nitrate ont été réalisées à l'échelle de la parcelle (Gaury, 1992 ; Arregui et Quemada, 2006). Ces études ont montré que la lixiviation des ions nitrate était dépendante de système de culture (type de culture, rotations, irrigation, fertilisation) et du contexte pédoclimatique.

### **I.8.2. Effets sur l'organisme**

Les nitrates sont naturellement présents dans l'organisme humain. Dès 1916, il a été observé que la quantité des nitrates dans l'urine était plus importante que celle ingérée à la suite de la consommation de légumes et d'eau (source exogène des nitrates), mettant ainsi en évidence la production endogène d'ions nitrate. Ces derniers ne sont donc pas dangereux à dose physiologique tant qu'ils sont sous cette forme, mais ils ont une toxicité indirecte c'est-à-dire le danger vient des nitrites et autres composés formés à partir des nitrates qui ont une toxicité directe, ces dérivés reconnues comme pathogène sont issues d'une transformation en oxydes nitriques, qui peuvent réagir avec des thiols, des amides et amines formant ainsi des composés cancérigènes de forme N-nitrosé (Oluoyomi et al, 2008). La formation de NOx peut parfois être bénéfique, son présence dans le corps humain à plusieurs effets protectrices de la santé (Oluoyomi et al, 2008) : protection gastrique, protection orale/dentaire, règlement de tension artérielle et prévention des infections d'appareil urinaire. Le tableau 1 et la figure 5 présentent les transformations des nitrates dans le corps humain.

**Tableau 1:** Le métabolisme des nitrates (Oluyomi et al, 2008)

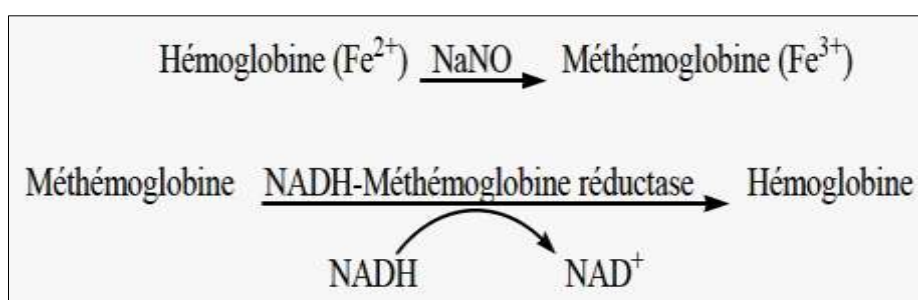


**Figure 5:** Cycle des nitrates chez l'homme (Archer, 2002)

### I.8.2.1. La méthémoglobine et maladie des bébés bleus

L'oxyde nitrique (NO) et les nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ) réagissent avec l'hémoglobine formant la méthémoglobine. La méthémoglobine entraîne la détérioration de la capacité des globules rouges à transporter l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) c'est ce qu'on appelle la méthémoglobinémie (Oluyomi et al, 2008).

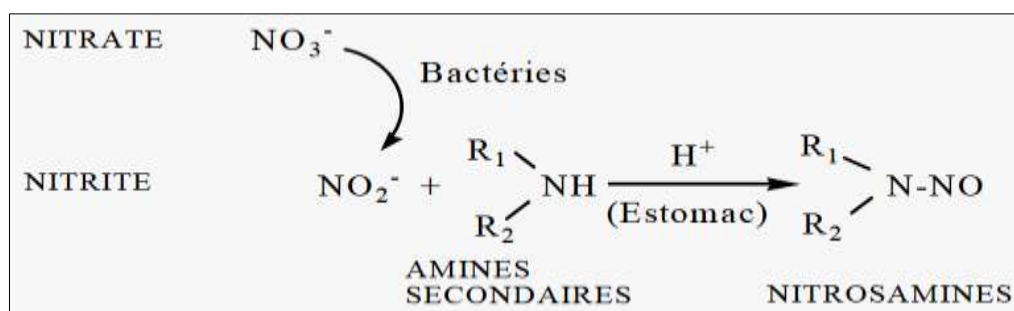
La méthémoglobinémie chez le nourrisson entraîne la maladie de bébé bleu, les tissus et les muqueuses se colorent alors en bleu. Chez l'adulte, ce risque est très faible car il y a une enzyme réduit la méthémoglobine en hémoglobine (Figure 6). En revanche, cette enzyme n'est pas activée chez le nourrisson et ne devient fonctionnelle que vers trois à quatre mois (Levallois et Phaneuf, 1992).



**Figure 6:** Réduction de la méthémoglobinémie par transfert d'un électron du NADH à l'hémoglobine (Tannenbaum et Green, 1985)

### I.8.2.2. Effets cancérigènes

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif (Walker, 1990) (Figure 7). Environ 80 % des nitrosamines étudiés sont reconnus comme cancérigènes chez plusieurs espèces animales et donc suspectés de l'être chez l'homme par extrapolation (Casarett et Doull's, 1986).



**Figure 7:** Formation de nitrosamines à partir des nitrites et des amines dans le milieu acide de l'estomac (L'hirondel, 1996)



### **I.8.2.3. Autres effets**

D'autres problèmes de santé liés au métabolisme des nitrates peuvent être rencontrés comme le cancer du côlon, les désordres thyroïde, les infections respiratoires et les malformations congénitales (Oluyomi et al, 2008).

## **I.9. Réglementation sur la potabilité de l'eau**

Les normes de qualité de l'eau potable sont très rigoureuses. C'est la garantie d'une eau de qualité. Les normes s'appuient en général sur les travaux médicaux établissant les doses maximales admissibles (DMA), c'est-à-dire la quantité de telle ou telle substance qu'un individu peut absorber sans danger quotidiennement tout au long de sa vie. Sur cette base, on calcule la quantité maximale qui peut être apportée par l'eau, en prenant une confortable marge de sécurité, c'est-à-dire tout dépassement de la norme ne comporte pas nécessairement un risque pour le consommateur, par exemple, lorsque la teneur maximale de l'eau en nitrates est fixée à 50 mg/l, cela ne signifie pas qu'une teneur de 60 mg/l comporte un risque immédiat d'intoxication (OMS, 2008).

La norme concernant la concentration de nitrates dans l'eau potable est basée sur la prévention du risque de méthémoglobinémie. Bien que le risque à long terme dû au potentiel cancérigène des nitrates via la formation de nitrosamines ne soit pas pris en compte pour la détermination de la norme de nitrates dans l'eau potable, on considère prudent de minimiser l'exposition à ces composés pour l'ensemble de la population (Santé Canada, 1992).

### **I.9.1. Norme algérienne**

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

### **I.9.2. Norme de l'OMS**

La valeur guide maximale de l'OMS pour les teneurs en nitrates dans les eaux de consommation est de 50 mg/l (OMS, 2008).

### **I.9.3. Norme européenne**

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

#### I.9.4. Norme française

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

#### I.9.5. Norme américaine

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

Les normes précitées sont résumées dans le tableau ci dessous.

**Tableau 2:** Résumé des normes de potabilité concernant les nitrates dans l'eau potable

Normes de potabilité pour les nitrates				
Algérienne	OMS	Européenne	Française	Américaine
JORA, 2011	OMS, 2008	2003/CE	98/83/CE	USEPA, 1991
50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	50 mg/l	45 mg/l

Selon le tableau 2, la valeur maximale admissible en nitrates dans les eaux de consommation a été fixée à 50 mg/l par l'ensemble des normes internationales sauf les normes américaines qui fixent 45 mg/l comme valeur maximale admissible.

#### I.10. Pollution des eaux par les nitrates en Algérie

Une eau naturelle est considérée comme étant polluée lorsque la composition ou l'état des eaux sont directement ou indirectement modifiés du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations au quelle elle pourrait servir à leur état naturel ou à certaines d'autre elles.

En Algérie, la principale source de satisfaction de la demande en eau est l'eau souterraine, du fait de son exploitation relativement facile. La croissance démographique et la modernisation de l'agriculture entraînent un grand problème de détérioration de la qualité de cette source souterraine, déjà en quantité limitée. Actuellement, les cours d'eau reçoivent en permanence les rejets urbains et industriels chargés d'éléments chimiques et organiques, souvent toxiques. Ces substances polluantes peuvent affecter de façon dangereuse la santé publique et l'environnement, si elles continuent à être déversées dans la nature sans traitement préalable (Abdelbaki et Boukli, 2007).

### I.10.1. Les eaux souterraines

Plusieurs travaux ont été réalisés sur ce problème, ces études ont mis en évidence l'effet de l'activité agricole dans la pollution des eaux souterraines par les nitrates.

La concentration de nitrate varie entre 2 et 100 mg/l dans les eaux souterraines du bassin Sebkhah d'Oran et dépend de divers facteurs naturels et anthropiques. Un certain nombre de points dans le bassin, sont sous l'influence de drainage des eaux usées. La gravité de la contamination des eaux souterraines doit tenir compte à ce qui se passe en surface. L'agriculture est responsable en majeure partie de la pollution par les nitrates qui sont apportés soit par les engrais soit par les matières organiques enfouies dans le sol (résidus des précédentes récoltes, humus, fumiers, compost...) (Boualla et Benaouda, 2011).

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

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

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

Dans la région d'El Ghrous (Biskra), l'exploitation de la nappe du Miopliocène (30 à 100 m) située au sud, révèle des concentrations importantes en nitrates jusqu'à 148 mg/l. Ceci implique une pollution au biais de la fertilisation et surtout la localisation peu profonde des eaux souterraines (Drouiche et al 2011).

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

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

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

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

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

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

Dans la partie Nord de la plaine Koudiet Telezza (Nord-Ouest Skikda), les eaux souterraines ont des concentrations en nitrates (57,33 mg/l) dépassent 50 mg/l, cette situation s'explique par l'usage des fertilisants et la mauvaise gestion des sols cultivés (Chekroud, 2007).

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

Dans la plaine de Tadjenanet-Chelghoum Laid (Est de Sétif), la pollution diffuse des eaux souterraines par les nitrates jusqu'à 486 mg/l est souvent liée au développement industriel et agricole dans la région (Khedidja et Boudoukha, 2013).

#### **I.10.2. Les eaux de surface**

Ces dernières années les rejets des eaux usées d'origine urbaine et industrielle ont augmenté dans les oueds. Ceci constitue une menace pour la qualité des ressources en eau dans les barrages. Plusieurs tronçons d'oueds sont déjà pollués (Tafna, Mekerra, Chellif, Soummam). Si le phénomène persiste encore, des retenues de barrages comme Beni Bahdel, Bakhada, Ouizert, Bouhanifia, Fergoug, Oued Lekhel Hammam Grouz et Oued Harbil seront pollués. En plus de ces rejets, le dépôt des sédiments dans les retenues de barrages génère l'eutrophisation des eaux de retenues. Le processus de vieillissement passera une retenue d'un état de faible niveau nutritif (oligotrophique) à un état intermédiaire (mésotrophique), puis à un état de haut niveau nutritif (eutrophique). Le phosphore et l'azote sont des substances nutritives limitant le cycle de croissance de la végétation dans la retenue (Remini, 2010).

Dans les deux barrages de Mexa et Chefia (Nord-Est Algérien), l'existence de nitrates entraîne une augmentation des plantes et algues en surface et abouti à une eutrophisation du milieu (Harrat et Achour, 2010).

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

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

Dans le Sud-Ouest d'Alger, la qualité de l'eau du barrage Ghrib qui était moyenne en 2005, est devenue très mauvaise en 2008. L'origine de cette pollution est due aux apports des polluants provenant des rejets des eaux usées urbaines (2,366 hm<sup>3</sup>/an), et industrielles (0,035 hm<sup>3</sup>/an), au processus d'eutrophisation et enfin à l'augmentation des teneurs en NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et NO<sub>2</sub><sup>-</sup> provoquée par l'oxydation de la matière organique azotée. La dégradation de la qualité physico-chimique des eaux du barrage Deurder au cours du temps par un apport des eaux minéralisées est due aux apports des polluants provenant des rejets d'eaux usées et au processus biologique (eutrophisation) (Harkat, 2010). Les eaux du barrage de Harraza présentent une dégradation de la qualité physico-chimique exprimée en résidu sec et en matière organique, la teneur en DCO est élevée. La qualité de ces eaux est bonne jusqu'à 2005 puis dévient moyenne entre 2005 et 2008 suite au développement de l'agriculture soutenu par des plans d'aide, cette dégradation est due aux apports externes comme les rejets industriels et la décomposition de la matière végétale et animale dans le bassin versant, ces derniers conduisent à un apport de matière organique entraînant un déficit en oxygène des eaux ce qui engendre le phénomène d'eutrophisation des barrages. Ainsi, l'ordre de classement des ces barrages selon le degré de pollution est établi comme suit : Barrage Harraza > Barrage Deurder > Barrage Ghrib (Harkat, 2010).

D'après Helmaoui et al (2013), le tableau 3 récapitule les valeurs des paramètres globaux de la pollution eutrophique des eaux des différents oueds en Algérie.

**Tableau 3:** Variations de la composition nutritive des eaux des différents oueds en Algérie (Helmaoui et al, 2013)

Bassin	Oued	Les éléments nutritifs (mg/l)				Etat de la qualité
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
Oued Saida	Saida	94	1,2	0,5	25	Mauvaise
Haut Tafna	Tafna	32	0	2,4	0	Moyenne
Isser Mouillah	Isser Mouillah	55	0	7,4	0	Mauvaise
Hammam Boughrara	Tafna et Mouillah	11,6	9	5,4	2,8	Bonne
Cheria	Oued Cheria	100	5	10	1,64	Mauvaise
Zit-Emba	El-Hammam	1,1	1,8	0,03	0,5	Bonne
Kébir-Rhumel	Rhumel	23,5	0,14	3,93	3,42	Bonne
	Kébir	0,08	0	0	0	Bonne
Côtiers	Djendjene	3,83	0,01	0,05	0,63	Bonne
	Saf-Saf	0,02	5	0,77	0,66	Bonne
	Ouest Kébir	0,07	17,1	4,73	3,08	Bonne

**I.10.3. Les eaux minérales**

Selon Hazzab (2011), les eaux minérales algériennes s'adaptent aux normes internationales en vigueur en matière minérale dont les nitrates. Le tableau 4 comporte pour l'ensemble des eaux minérales en Algérie, le pH, les concentrations des anions et des cations dissoutes dans un litre d'eau.

**Tableau 4:** Caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux minérales en Algérie (Hazzab, 2011)

Sources	Concentrations des anions et des cations en (mg/l)										pH
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
Benharoun	2	-	1809	-	400	514	413	63	680	10	6,7
Mouzaia	1	0	822	-	150	85	136	75	138	1	6,5
Guedila	2,59	0	317	-	38	81	72	39,6	29	2	7,34
Chifaa	11	40	48	-	263	-	66	26	15	2	7,2
Ifri	< 1,5	0,02	265	0,2	37	35	74	20	16	2,1	7,2
Daouia	0,4	-	280	0,5	41	19	32	20	75	7	7,8
Hammamet	5	0,01	209	-	21	29	63	15	13	4,4	7,4
Youkous	2	0	218	-	25,7	35,8	77,4	14,5	13,4	4,65	7,4
Sidi Driss	0,1	0,02	127	-	17	10	39	3	7,2	1	7,7
Lalla Khadidja	0,5	0	172	0,2	11	7	53	7	5	0,5	7,2
El Golia	2,5	0,5	118	-	20	36	24	7	28	5	7,4
Aïn Bouglez	9	0,06	48,8	-	30	10	4,6	3,75	29	1	6,87
Togi	5,93	< 0,01	-	-	43,76	28,9	73,41	19,25	36	1,8	7,46
Saïda	15	0	376	-	81	65	68	50	58	2	7,5



### **I.11. Conclusion**

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté en premier lieu les propriétés générales des nitrates. Il s'est avéré que les nitrates sont des composés chimiques naturellement présents dans l'environnement, notamment dans les eaux et dans les sols. La source anthropique majeure des nitrates est attribuable aux activités humaines (utilisation de fertilisants, élevage intensifs, rejet urbains et industriels).

En donnant un bref aperçu sur les effets des nitrates sur l'homme et sur son environnement, nous avons pu en tirer que :

- Les nitrates se transforment dans l'organisme en nitrites. Les nitrites ainsi formés réduisent les capacités de l'hémoglobine à transporter l'oxygène. Les nourrissons et les femmes enceintes sont les populations les plus sensibles.
- Les études menées pour évaluer le risque de cancérogénicité des nitrates ne permettent pas de tirer des conclusions définitives. Il convient cependant de maintenir aussi faible que possible le niveau d'exposition.
- Les nitrates ont des effets toxiques sur la santé humaine. Par ailleurs, ils contribuent avec les phosphates à modifier l'équilibre biologique des milieux aquatiques en provoquant des phénomènes d'eutrophisation. De ce fait, les normes de potabilité sont assez sévères concernant leur présence dans les eaux de consommation.

Les données publiées par plusieurs chercheurs ont montré que les eaux algériennes, souterraines ou de surface, sont également touchées par la pollution des nitrates.

Afin de limiter les effets indésirables des nitrates il est nécessaire de prévoir des procédés de traitement adéquats. Dans cet objectif nous allons, dans le deuxième chapitre, passer en revue les différents procédés de traitement existant dans le domaine de dénitrification des eaux naturelles.

## Chapitre II

# Techniques d'élimination des nitrates

## **II.1. Introduction**

Diverses méthodes établies sont disponibles pour la réduction des nitrates dans les eaux naturelles, et comprennent la dénitrification biologique et des méthodes physico-chimiques utilisant l'adsorption, la coagulation-floculation, l'échange ionique, l'osmose inverse, l'électrodialyse et la dénitrification catalytique.

Au cours de ce chapitre nous allons présenter tout d'abord une vision globale sur les procédés d'élimination des nitrates dans les eaux naturelles, en citant les résultats des principaux travaux réalisés dans le domaine de la dénitrification des eaux. Et enfin, nous terminerons par une description du procédé adopté étant l'adsorption sur le charbon actif.

## **II.2. Procédés biologiques**

Les traitements biologiques occupent une place importante parmi les procédés mis en place pour éliminer les nitrates (Ratel, 1992). Ils constituent un moyen relativement efficace pour l'élimination de la pollution azotée et carbonée.

Les processus biologiques ont l'avantage de ne générer aucun déchet secondaire nuisible, contrairement aux méthodes physico-chimiques. Les extraits du procédé sont du gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ), des vapeurs d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ainsi qu'une fraction résiduelle des contaminants. L'enlèvement des nitrates dans les eaux usées est principalement effectué par dénitrification, processus biologique qui s'avère habituellement plus économique que les traitements physico-chimiques (Metcalf et Eddy, 2003).

La dénitrification biologique repose sur l'utilisation de bactéries, essentiellement de la famille des *Pseudomonas*, qui utilisent les nitrates à la place de l'oxygène de l'air, et qui les transforment en azote gazeux. La dénitrification biologique peut être conduite par voie hétérotrophe et ou autotrophe, et les deux se déroulent dans des conditions d'anaérobies (Soares, 2000). Les bactéries hétérotrophes consomment les produits organiques pour en tirer l'énergie tandis que les bactéries autotrophes apportent cette énergie des matières inorganiques et du soufre parfois (Wehbe, 2008). Plusieurs facteurs influencent la dénitrification biologique, notamment les concentrations en nitrates, en matières organiques et en oxygène dissous, ainsi que le pH (Boller et al, 1994).

## **II.3. Procédés physico-chimiques**

Les traitements physico-chimiques mettent en œuvre des traitements physiques et ou chimiques. Parmi les traitements courants nous citons : la coagulation-floculation, le traitement membranaire et l'adsorption (Boeglin, 1997).

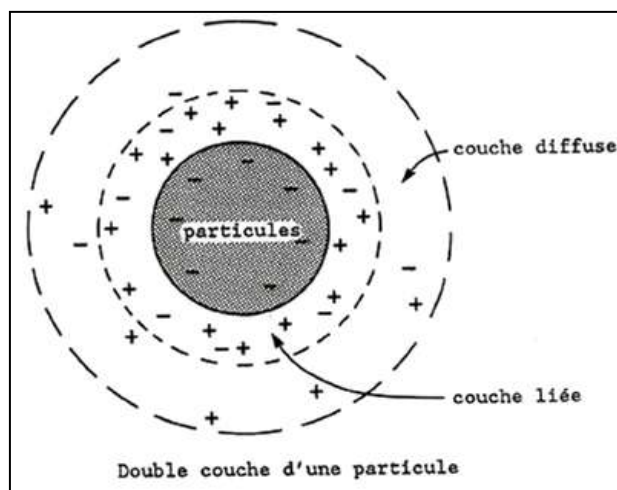
### II.3.1. Coagulation-floculation

La coagulation-floculation brise la stabilité attribuée aux colloïdes par introduction d'un réactif chimique appelé coagulant et apprête les particules déstabilisées à la floculation. Cette dernière facilite l'agglomération des particules et est réalisée par l'intermédiaire du mouvement Brownien (floculation pré cinétique) puis de l'agitation mécanique extérieure (floculation ortho cinétique) (Degrémont, 2005).

Les particules en suspension, à dimension inférieure au  $\mu\text{m}$ , connaissent dans les eaux naturelles une grande stabilité. Elles ne peuvent pas sédimenter à cause de leur faible vitesse de chute (Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

Cette stabilité peut s'expliquer par la théorie de la double couche ionique (Figure 8). En effet, la particule en suspension acquiert dans les eaux, sa charge primaire avant que les ions voisins, de signe opposé, la rejoignent pour y adhérer de sorte que, ceux qui sont les plus proches forment autour d'elle une gaine ou une sorte d'écran protecteur. La concentration de ces ions diminue rapidement en s'éloignant de la particule. Il en résulte ainsi la formation d'une couche fixe adhérente à la surface et d'une couche diffuse formant un nuage d'ions.

Cet ensemble stable (particule + double couche ionique) crée le potentiel Zêta, lequel est d'une grande importance dans le domaine de traitement des eaux. Il détermine la mobilité électrophorétique de la particule (Vigouret, 1985), et théoriquement, l'annulation du potentiel Zêta correspond à l'optimale de la coagulation-floculation.



**Figure 8:** La double couche ionique (Tardat-Henry et Beaudry, 1984)

Du point de vue de la mise en œuvre de la coagulation-floculation, deux paramètres nécessitent une attention particulière lors du dimensionnement d'un traitement : les quantités de réactifs à ajouter et les conditions d'agitation du milieu réactionnel. Le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique, le sulfate ferrique et le polychlorure d'aluminium sont les principaux produits

chimiques utilisés pour le traitement de l'eau potable. Ces produits agissent en neutralisant la charge négative des composés dissous et des particules en suspension dans l'eau au moyen de la charge positive de l'aluminium ou du fer. Cette action entraîne la formation de particules plus grosses qui se déposent rapidement au fond de l'eau (Desjardins, 1997).

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).

Lacasa 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.

### II.3.2. Réduction catalytique

La réduction catalytique nécessite l'apport d'un agent réducteur qui peut être l'hydrogène ou l'acide formique et d'un métal catalyseur. Les métaux les plus souvent utilisés sont le palladium, le platine, le ruthénium, le rhodium et l'iridium (Batista et al 1997 ; Warna et al 1994). Ces métaux sont capables de rompre la liaison entre deux atomes d'hydrogène par adsorption dissociative. Le principal inconvénient de la réduction catalytique des ions nitrate est la production d'ammoniac (Till et al, 1998), qui doit être enlevée par un traitement en aval (Luk et Au-Yeung, 2002).

Chaplin et al (2006), ont remarqué au cours des travaux sur la réduction catalytique des ions nitrate, que le rendement d'élimination en présence d'un catalyseur bimétallique ( $\text{Pd-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a augmenté en absence d'inhibiteurs de la réduction de  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  et acides humiques), et le taux de réduction était de  $2,4 \times 10^{-1}$  l/min.g de catalyseur.

Les ions ferreux et la poudre d'aluminium ont été jugés efficaces pour éliminer les ions nitrate de l'eau souterraine. En 1986, Sorg a réalisé des expériences sur un procédé chimique utilisant les ions ferreux avec le cuivre comme catalyseur et a montré que le taux d'élimination des nitrates de l'ordre de 30 à 40 %, mais l'application de ce procédé reste limitée en raison des grandes quantités de boues azotées produites. Des études dans lesquelles la poudre d'aluminium a été utilisée à la place des ions ferreux ont été menées par Murphy (1991) afin d'améliorer ce procédé. La méthode est basée sur la réduction des nitrates en nitrites et éventuellement en ammoniac ou azote gazeux (Wu, 2006) et qui peut donner un maximum d'élimination des nitrates de 75 %.

### II.3.3. Osmose inverse

L'osmose inverse est l'une parmi des nombreuses techniques dites membranaires, c'est-à-dire utilisant un film semi-perméable de faible épaisseur. Le principe de cette technique consiste à appliquer une pression supérieure à la pression osmotique de la membrane. Le dispositif est constitué de deux compartiments séparés par une membrane semi perméable, sous l'action d'une certaine pression, la membrane laisse passer l'eau et s'oppose au passage des solutés, conduisant ainsi à la formation d'une eau pure (perméat). Le concentrât contient une saumure qui est progressivement évacuée (Wehbe, 2008). La pression appliquée et la concentration du soluté sont des facteurs qui influent sur le rendement, qui est de l'ordre de 45% (Wehbe, 2008).

L'application d'une pression supérieure à la pression osmotique de l'eau à traiter, riche en nitrates, après traversée d'une membrane permet d'obtenir une eau déminéralisée sélective. Les limites d'utilisation du procédé sont les suivantes (Ratel et Debrieu, 2002) :

- Le traitement n'est pas spécifique ; il modifie la qualité initiale de l'eau,
- Un prétraitement est nécessaire, afin d'éviter le colmatage des modules et la précipitation des espèces dissoutes sur les membranes,
- Il y a présence de rejets concentrés.

Cette technique, bien que développée pour le dessalement des eaux de mer ou saumâtres, reste limitée pour la dénitratisation. Pour information, les teneurs obtenues en nitrates sont inférieures à 10 mg/l (Ratel et Debrieu, 2002).

### II.3.4. Electrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électro-membranaire largement utilisé, en particulier pour le dessalement des eaux saumâtres et la ré-concentration de chlorure de sodium de l'eau salée. Elle traite l'eau par élimination sélective des ions indésirables à travers une membrane semi-perméable et perméable. Les ions sont passés à travers la membrane à partir du compartiment le moins concentré vers une solution concentrée grâce à l'application d'un courant électrique (Wu, 2006).

Sahli et al (2008), ont mené des études sur l'abattement des ions nitrate par électrodialyse avec une membrane commerciale de type ACS sélective des ions nitrate. Les résultats confirment les performances satisfaisantes de cette méthode pour l'élimination des nitrates des eaux saumâtres. Par ailleurs, d'autres études ont été réalisées sur l'élimination des nitrates par électrodialyse, sous forme d'une autre configuration, proposée par Kapoor et Viraraghavan (1997) qui est l'inversion du procédé d'électrodialyse (EDR) en inversant la polarité des électrodes deux à quatre fois par heure. Le procédé EDR réduit le détartrage et l'utilisation de produits chimiques par rapport à l'électrodialyse classique.

Selon Ratel et Debrieu (2002), la mise en œuvre nécessite l'utilisation de membranes sélectives (à base de benzyl-4-pyridinium) qui permettent de retenir les nitrates. Les rendements obtenus pour l'élimination des nitrates peuvent atteindre 40 à 60 %. Ils dépendent de la teneur en sulfate. Les limites d'utilisation et avantages sont les mêmes que pour l'osmose inverse.

### II.3.5. Nanofiltration

La nanofiltration est une technique membranaire relativement récente qui couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse, dans la famille des procédés membranaires sous pression (Bannoud, 2001 ; Wang et al, 2005). Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane à pores nanométriques (< 2 nm) porteuse de charges ioniques superficielles. La membrane peut être composée d'une matière organique ou minérale.

La nanofiltration permet de retenir les molécules de masses moléculaires allant de 200 à 2000 (g/mol) par effet physique et les ions par effet électrostatique.

Dans ce cadre, Paugam et al (2001) se sont intéressés à l'élimination des ions nitrate par une membrane composite de polyamide commerciale de nanofiltration. Les taux de rétention obtenus atteignent parfois les 70 % et sont en effet très prometteurs.

D'après Hoinkis et al (2011), le tableau 5 donne les taux d'élimination des nitrates des grandes types de membrane de la nanofiltration.

**Tableau 5:** Les grands types des membranes utilisées dans la nanofiltration (Hoinkis et al, 2011)

Type de membrane	Eau traitée	Coexistence des éléments minéraux avec les nitrates	Rendement d'élimination des nitrates (%)
NF 70	Eau synthétique	-	76
NTR 7250-NTR 7450		Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	72-86
Nanomax-50, Millipore		Modèle d'eau naturelle	25-75
MPS44		Na <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup>	45 à 93
NF 70			73 à 90
DESAL			31 à 59
ESNA1		Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>	96
OPMN-K		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	25 à 50
NF 90	Eau souterraine	-	78 à 92
ESNA1-LF			55 à 96

### II.3.6. Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide (Chabani et al, 2010). Le procédé d'échange d'ions semble le plus adapté pour les petits fournisseurs d'eau contaminée par les nitrates en raison de sa simplicité, efficacité, sélectivité, régénération et son coût relativement faible (Boumediene et Achour, 2004). Plusieurs projets de recherche ont été effectués dans ce cadre :

Samatya et al (2006), montrent des résultats expérimentaux favorables qui indiquent une valeur d'absorption maximale de 81,97 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par gramme de résine sèche.

Chabani et al (2009), ont étudié l'élimination des ions nitrate par des résines anioniques de type Amberlite IRA 410 et IRA 400, qui ont trouvé une capacité d'absorption maximale pour cette dernière est de 769,2 mg/g à 25°C.

Le procédé d'échange d'ions est limité par deux problèmes majeurs. Premièrement, il n'existe pas une résine d'une haute sélectivité pour les ions nitrate par rapport aux autres ions couramment présents dans l'eau. Deuxièmement, il est nécessaire de disposer d'un régénérant approprié de la résine, pour que l'élimination du régénérant ne devienne pas un problème en soi (Wu, 2006).



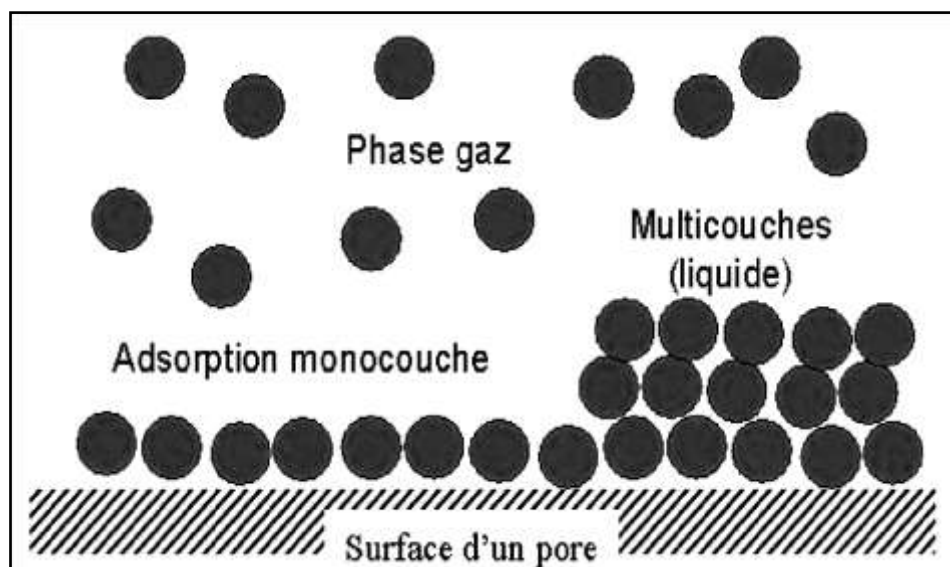
## II.4. Adsorption des nitrates sur matériaux adsorbants

L'élimination des nitrates dans les milieux aqueux a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Dans la dernière décennie, les recherches se sont orientées vers les méthodes physico-chimiques et spécifiquement le procédé d'adsorption (Baes et al, 1997 ; Mishra et Patel, 2009 ; Bhatnagar et al, 2008 ; Sahli et al, 2008).

### II.4.1. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses (Stoeckli et al, 1998). Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases, par fixation d'un élément dissous dans l'eau sur la surface d'une particule solide et qui mis en jeu des mécanismes et des énergies bien différentes : liaisons covalentes, interactions électrostatiques et forces de Van Der Waals (Robert, 1989 ; Chitour, 1992 ; Laurette, 2004)( Figure 9).

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



**Figure 9:** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption (Laurette, 2004)

#### II.4.1.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption, est due à la formation d'une liaison chimique covalente, plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle est distinguée par des énergies d'adsorption plus élevées (20 à 100 Kcal/mol contre quelques Kcal/mol pour l'adsorption physique) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle se manifeste à une température élevée (Mekaoui, 2001).

#### II.4.1.2. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals (Desjardins, 1997).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mol ou plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée (Slasli, 2002).

Selon Elabed (2007), le tableau 6 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau 6:** Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Elabed, 2007)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente

#### II.4.2. Les facteurs influençant l'adsorption

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

### II.4.2.1. La température

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

### II.4.2.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

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

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

### II.4.2.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant

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

#### II.4.2.3.1. La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle constitue une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux exprimée en (m<sup>2</sup>/g) :

$$S_m \text{ (m}^2\text{/g)} = 2 \cdot 10^3 \cdot W_0 \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) / L \text{ (nm)}$$

Il est nécessaire de distinguer la surface externe (non microporeuse) et la surface interne ou microporeuse d'un adsorbant. La surface microporeuse  $S_m$ , représentée par les parois des micropores, peut atteindre plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Elle est reliée au volume du pore  $W_0$ , et à la largeur du pore  $L$  par une simple relation géométrique (Bansal et al, 1988).

#### II.4.2.3.2. La polarité

La polarité des molécules est souvent causée par une déformation stérique due aux forces de champ électrique. Les adsorbants peu polaires ou non polaires adsorbent des substances non polaires (cas du charbon actif). Les adsorbants polaires (argiles, alumine, silice) adsorbent surtout les composés polaires (Everelt, 1979).

### II.4.2.3.3. 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).

## II.4.3. Différents types d'isothermes d'adsorption

### II.4.3.1. Capacité d'adsorption

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

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

Sachant que :

- Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g),
- Co : Concentration initiale du substrat (mg/l) à l'instant t = 0,
- Ct : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption,
- V : Volume de la solution (l),
- m : Masse du support (g).

### II.4.3.2. Concept d'isotherme d'adsorption

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

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

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux (Masel, 1996).

L'utilisation d'isotherme d'équilibre permettra d'atteindre les valeurs thermodynamiques induites par le phénomène.

Plusieurs isothermes, citées par Leclerc et al (1995) sont établies de façon théorique ou empirique par Freundlich en 1906, Langmuir en 1915, Temkin en 1941, Hill en 1946, De Boer en 1953, Kiselev en 1958. Les plus utilisés sont les deux modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### II.4.3.2.1. Isotherme de Langmuir

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

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

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m [K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)]$$

Avec :

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l),
- $Q_e$  : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g),
- $Q_m$  : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g),
- $K_L$  : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$C_e / Q_e = [1/ Q_m ] \cdot C_e + 1/ (K_L \cdot Q_m)$$

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

#### II.4.3.2.2. Isotherme de Freundlich

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

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

Avec :

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimée en (mg/l),
- $Q_e$  : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g),
- $K_F$  : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide,
- $1/n$  : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

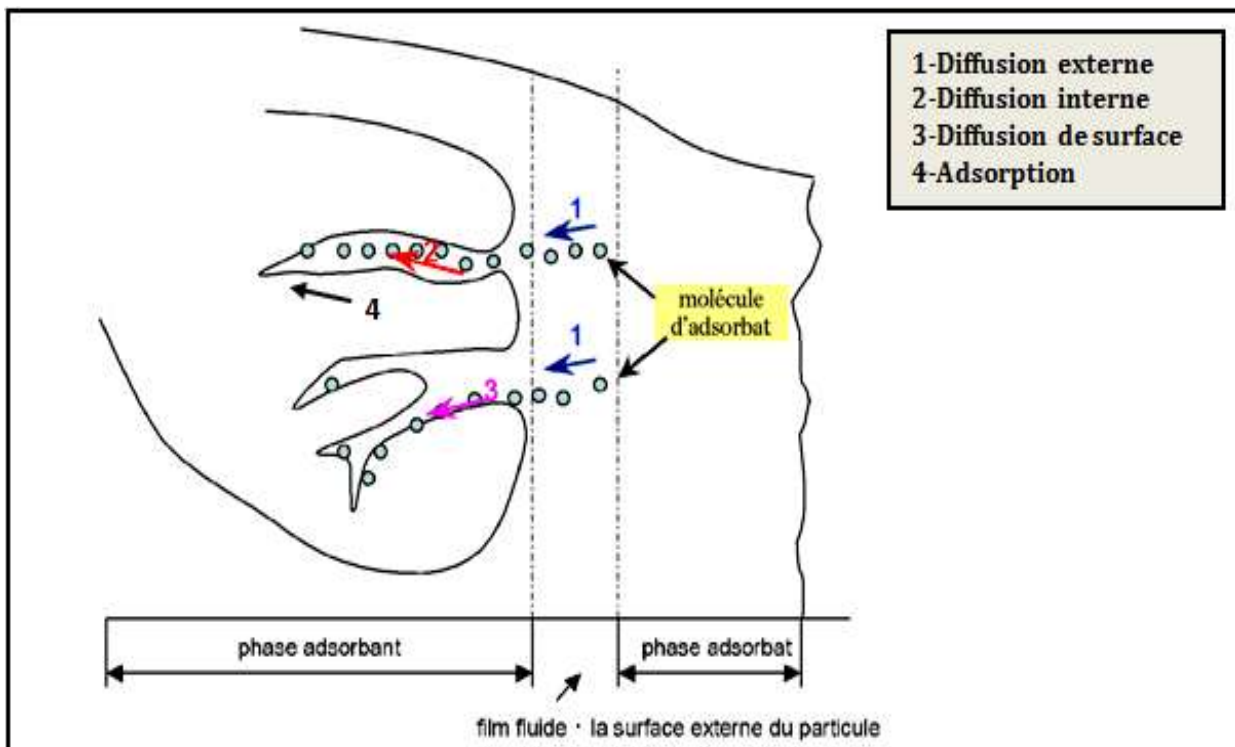
$$\text{Log } Q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e$$

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

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. Ainsi la détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes.

#### II.4.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique est un paramètre important pour définir l'efficacité de l'adsorption. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes), mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption (Greanga, 2004) représenté sur la figure 10, fait intervenir les étapes suivantes :



**Figure 10:** Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain d'adsorbant (Greanga, 2004)

- 1- Diffusion externe : le Transfert de masse externe qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules,
- 2- Diffusion interne : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_F$ ),

**3-** Diffusion de surface : La molécule adsorbant peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre, soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra-particulaire, soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (diffusion de surface caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_{et}$ ),

**4-** L'adsorption sur les sites actifs, sur la surface interne de l'adsorbant.

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

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

Avec :

- $C_t$  : 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,
- $D_{et}$ : Coefficient de diffusion effective.
- Le coefficient de vitesse de diffusion  $k'$  est :

$$k' = 6/r_p \cdot (D_e/\pi)^{(1/2)}$$

La vitesse globale d'adsorption d'un composé est déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbant 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). Donc la capacité d'adsorption d'une substance adsorbante 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 (Tardat-Henry et Beaudry, 1984).

#### **II.4.5. Adsorption sur le charbon actif**

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse, à cause de leur excellente capacité d'adsorption, qui est liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité (Avom, 1982). A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme.

### II.4.5.1. Production et activation du charbon

Le charbon actif est un matériau carboné poreux. Il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'anthracite (Castello et al, 2001), les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la bagasse, la mélasse, la coque de noix de coco, et autres (El-Hendawy, 2003). Tous ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut. Ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores ; ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau.

Il existe deux méthodes pour activer le charbon : la méthode physique et la méthode chimique.

- La méthode dite physique consiste en un traitement thermique sous un gaz réactant, en l'occurrence, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau (Wu et al, 2005).

- La méthode chimique, quant à elle, consiste à imprégner le matériau carboné avant ou après carbonisation, par une solution d'un agent chimique, en l'occurrence, des bases minérales telles la potasse (Legrouri et al 2005) ou la soude, des acides minéraux comme l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique (Girgis et al, 2002), ou encore des sels métalliques tel le chlorure de zinc. Cette imprégnation est suivie d'un traitement thermique dans une atmosphère inerte.

Récemment, une nouvelle technique sert pour l'activation du charbon. Rien qu'avec un traitement mécanique (Welham et Chapman, 2000), on a pu légèrement accroître la surface spécifique du charbon ; cette technique n'a pas eu d'application industrielle et est restée à l'échelle du laboratoire.

### II.4.5.2. Propriétés et caractéristiques du charbon actif

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 (Elabed, 2007).

Cette consommation entraîne une perte de masse qui indique le degré d'activation ou le taux d'activation appelé « Burn-Off » ou indice d'activation définie par :

$$\text{Burn-Off (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100$$

Avec :

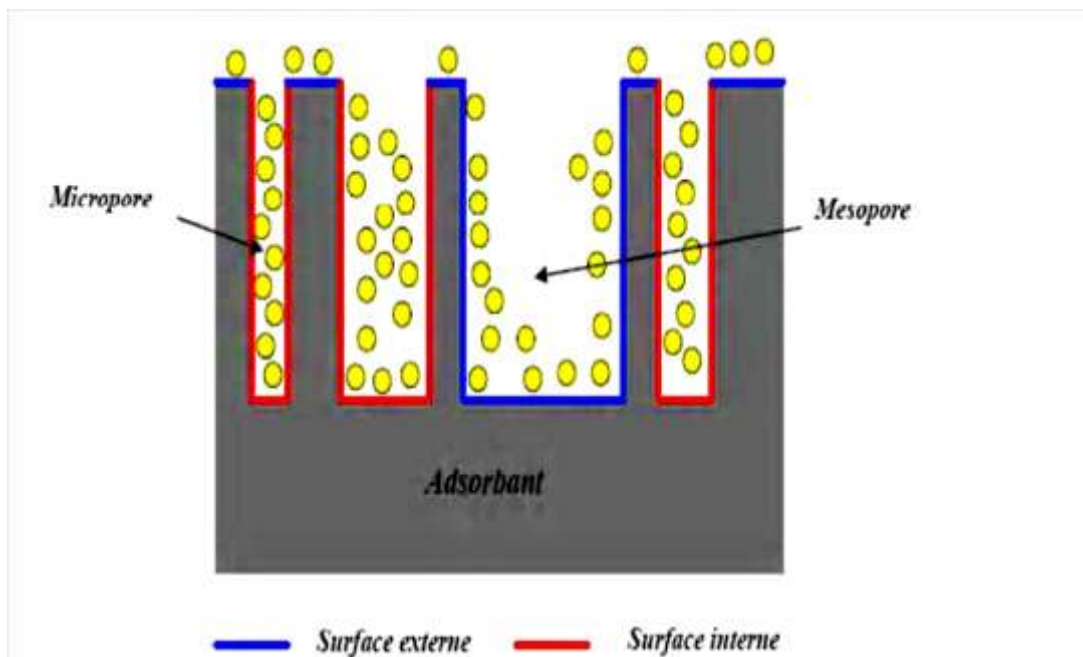
- $m_0$  : Masse initiale,
- $m_f$  : Masse finale.



En général, le Burn-Off augmente avec la durée de la réaction d'activation (Elabed, 2007). 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. Cette surface peut atteindre plusieurs centaines de  $m^2$  par gramme d'adsorbant. La majeure partie de la surface d'adsorption est constituée par celles des pores. Il est important donc de connaître la taille de ces pores pour mieux cibler les entités à éliminer, vu que les molécules ayant des tailles plus grandes de celles des pores ne seront pas captées sur le charbon actif (Elabed, 2007).

Le mot « pore » désigne l'espace dont la forme et la dimension peuvent être très différents. Dans le cas des charbons actifs, il s'agit de failles de plusieurs microns et/ou des interstices d'une dizaine d'Angströms. Dubinin (1966) a proposé une classification conventionnelle en trois catégories, lesquelles sont : les micropores, les pores de transition (mésopores) et les macropores. Les limites correspondantes sont très arbitraires ; les micropores sont de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms de diamètre, tandis que les macropores peuvent atteindre 1000 Å.

D'après Suzuki (1991), la figure 11 montre la différence entre la surface interne et externe d'un charbon actif.



**Figure 11:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif (Suzuki, 1991)

Selon Dubinin (1966), le tableau 7 nous renseigne sur les caractéristiques poreuses des charbons actifs.

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

Nature du pore	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
Micropores	20-200	0,2-0,6
Mésopores	100-100	0,002-0,1
Macropores	≥1000	0,2-0,8

Plus la surface spécifique est grande, plus le volume poreux est petit. Cependant, ce n'est pas un critère satisfaisant pour juger l'efficacité d'un charbon actif. Par exemple, des tubes de charbon à surface interne élevée risquant d'être bouchés par des molécules grossières, ce qui les rend inactifs sans être saturés (Elabed, 2007).

#### II.4.5.3. Mise en œuvre du charbon actif

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau (Otowa et al, 1997). C'est un bon adsorbant qui peut stabiliser le pH (Wadhawa et al, 1997), capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques (Castilla, 2004), les métaux lourds (Lyubchik et al 2004), les pesticides (Pelekani et Snoeyink, 2000), les entités biologiques, les colorants et d'autres matières minérales, les chlorures et les nitrates en l'occurrence (Rajeshwarisivaraj et Subburam, 2002).

Le charbon actif utilisé au cours de certains protocoles du traitement de l'eau peut se présenter sous trois formes, soit en poudre (CAP), ou en grains (CAG), ou sous forme de fibres (CAF) (Dabrowski et al, 2005). Le charbon actif en grains (CAG) possède des propriétés adsorbantes pour les micropolluants et il constitue un bon support pour le développement bactérien (Le Cloirec, 1985). Par contre, le charbon actif en poudre (CAP) est utilisé en filière de potabilisation avec les réactifs de coagulation et de floculation. Il s'agit d'une technique couramment employée afin d'améliorer la qualité des eaux.

La capacité d'adsorption du charbon actif diminue au fur et à mesure de son utilisation et son coût va obliger ses utilisateurs à le régénérer après usage. Après utilisation, le charbon actif en poudre (CAP) est incinéré ou placé en décharge. Par contre, le charbon actif en grains (CAG) il est régénérable.

Trois techniques sont employées à cet effet, afin de nettoyer les pores des charbons (Le Cloirec, 1985 ; Degrémont, 2005) :

- La régénération thermique qui perturbe la porosité initiale,
- La régénération chimique faite soit à l'eau, à des acides, ou à des bases et par oxydoréduction ou par des solvants organiques,
- La régénération biologique qui permettra de prolonger la durée de vie de matériau.

#### **II.4.6. Synthèse des travaux d'élimination des nitrates par adsorption sur le charbon actif**

Les travaux de Mishra et Patel (2009), ont montré des capacités d'adsorption très faibles de l'ordre de 1 mg/g lors de l'élimination de 25 mg/l des nitrates par utilisation de 2 g/l de l'adsorbant (CA). Ces auteurs ont remarqué que la température à un effet plus élevé sur le charbon de paille de moutarde que sur le charbon de paille de blé.

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

Des capacités d'adsorption plus faibles ont été trouvées pour le charbon actif en fibre (CAF) traité ou pas par le chlorure de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ), où les auteurs ont utilisé une dose élevée en adsorbant de 8 g/l, cette dose n'a pas de valeur en pratiques courantes (Namasivayam et Sangeetha, 2006).

Ozturk et Bektas (2004), ont montré que l'adsorption des nitrates (100 mg/l) sur 10 g/l de charbon actif en poudre (CAP) donne le maximum d'élimination de 62 % à pH égal à 2. Cette élimination diminue avec l'augmentation du pH. Les éléments inhibiteurs sont par ordre  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Demiral et Gunduzoglu (2010), ont montré que les nitrates (100 mg/l) en solutions aqueuses, peuvent être éliminé avec efficacité par adsorption sur charbon actif (0,1 g/l) d'origine végétale traité en présence de  $\text{ZnCl}_2$  et d'une surface spécifique arrivant jusqu'à 1826  $\text{m}^2/\text{g}$ . Selon ces mêmes auteurs, l'adsorption des nitrates est décrite par la loi de Langmuir, et le charbon utilisé induisait une rétention maximale de l'ordre de 41,2 %.

Le pH de la solution pourrait influencer sur la rétention des nitrates sur le charbon actif (CA). Dans cette même étude, il à été montré que l'adsorption des nitrates varie entre 41,2 % et 34,68 % avec un pH de la solution varie de 3,0 à 10,15 et que le maximum de rétention à été obtenu à pH 3 (Demiral et Gunduzoglu ,2010).

La charge négative à la surface du charbon (CA) est réduite en raison de l'excès de protons dans les solutions. En conséquence, le pH du système diminue et le nombre de sites chargés positivement augmente. Un site de surface chargé positivement sur le charbon actif favorise l'adsorption des anions nitrate due à l'attraction électrostatique (Demiral et Gunduzoglu, 2010).

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

Cho et al (2011), ont trouvé que l'utilisation de charbon actif (CA) traité (CPMG) en présence d'un polymère [3-(metharcycloylamino)propyl] trimethylammonium chloride, peut améliorer le rendement de rétention des nitrates à plus de 45 % par rapport à l'utilisation du CAG à l'état brut. Ce rendement diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 45 °C. Les éléments inhibiteurs sont par ordre les sulfates suivis par les chlorures, les phosphates et en faible effet par les carbonates.

Les travaux de Ouakouak et al (2013), ont montré que la dénitrification des solutions synthétiques d'eau distillée chargées en nitrates (5 à 100 mg/l) sur 1g/l de charbon actif (CAP ou CAG) est efficace pour des concentrations en nitrates inférieures à 80 mg/l et pour un pH acide (pH = 4).

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

Le tableau 8 récapitule les données bibliographiques concernant l'élimination des nitrates des solutions aqueuses, par adsorption sur charbon actif.

**Tableau 8:** Résumé des résultats de l'ensemble des travaux effectués pour l'élimination des nitrates par adsorption sur les différents types de charbon actif

Adsorbant	[CA]	T (°C)	pH	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] <sub>0</sub>	Q	Référence
<b>Solutions synthétiques d'eau distillée</b>						
CA-CPB	2	15	-	25	1,1	Mishra et Patel, 2009
CA-CPM					1,3	
CAF	8	35	6,2	20	0	Namasivayam et Sangeetha, 2006
CAF-ZnCl <sub>2</sub>					0,125	
CAG	10	25	5,5	36,5	1,7	Bhatnagar et al, 2008
CAG-ZnCl <sub>2</sub>					10,2	
CAP	-	25	< 5	-	10*	Khani et Mirzaei, 2008
CAF					25*	
CA	1-6	20	6,2	10-50	2	Rezaee et al, 2008
CA-Zn					16	
CA-ZnSO <sub>4</sub>					17	
CA	-	30	2-4	-	0,266*	Ohe et al, 2003
CAG	2,5	25-45	3-8	27,9	7-9,5	Cho et al, 2011
CA-NaOH	0,2	20	-	50-400	17,7-70,2	Zhang et al, 2013
CAG-ZnCl <sub>2</sub>	10	25± 2	5	25	1,75	Khan et al, 2011
				50	4,39	
				115	4,59	
CA	-	-	-	0-44,3	0,8	Mizuta et al, 2004
CAP	10	-	-	100	4,14	Ozturk et Bektas, 2004
CAP	1	-	4	40	26,31	Ouakouak et al, 2013
<b>Eau usée</b>						
CAP	5	25-45	3-8	10,1	0,74	Al-Asheh et al, 2013
CA-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	10	25	2	0,6-1*	0,08*	Nunell et al, 2012
CA-KOH					0,25*	
CA					0,18*	
<b>Eau souterraine</b>						
CAG	20	20	7,21	58,44	2,37	Moşneag et al, 2013
		15			1,08	
CAG	1	-	4	20,37	18,7	Youcef et al, 2013
<ul style="list-style-type: none"> <li>- [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> : La concentration initiale en nitrates (mg/l, *mmol/l),</li> <li>- Q : La capacité d'adsorption (mg/g,* mmol/g),</li> <li>- CPB : Charbon de pailles de blé,</li> <li>- CPM : Charbon de pailles de moutarde,</li> <li>- [CA] : La dose du charbon actif en (g/l),</li> <li>- CAF : Charbon actif en fibre.</li> </ul>						

D'après ces études, on peut apprécier l'influence de la dose de l'adsorbant, la concentration initiale en nitrates, le pH, la température, la texture minérale de l'eau sur la performance de l'adsorbant.

## **II.5. Conclusion**

À l'heure actuelle différents procédés sont reconnus et utilisés pour la dénitrification des eaux, il est évident que certaines techniques ont permis d'aboutir à un bon rendement de dénitrification, mais il faut souligner la présence des quelques inconvénients :

La dénitrification biologique utilise des bactéries capables de transformer les ions nitrate en azote gazeux. De ce fait, ce type de procédé est très utilisé dans le cadre du traitement des eaux. Cependant, il nécessite un suivi permanent, le pH devant être ajusté entre 7 et 8 et la température maintenue à 20°C. Ces éléments s'ajoutent à la problématique d'un processus lent et d'un rendement assez faible.

L'échange d'ions présente certaines limites d'utilisation, du fait de l'absence d'une sélectivité de la résine vis-à-vis l'ion nitrate et l'interférence avec d'autres ions, aussi en raison de la nécessité de disposer un régénérant dont le coût est élevée.

Concernant les procédés membranaires, des problèmes à soulever dont l'interférence avec d'autres éléments minéraux, les risques importants de colmatage des membranes et enfin leurs couts élevées, limitant ainsi leurs utilisation pour éliminer les nitrates.

Nous avons revu quelques résultats des travaux concernant l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif (CA). Ceci afin de maître en évidence l'importance des résultats obtenu et de prévoir les paramètres sur lesquelles il faut se baser pour emporter du plus par notre étude expérimentale.

**ETUDE DU POUVOIR ADSORBANT DU CHARBON ACTIF POUR LA  
DENITRIFICATION DES EAUX SOUTERRAINES**

**Deuxième partie**

**Etude expérimentale**

# Chapitre I

## Matériel et méthodes



## I.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. Enfin, ce chapitre se terminera par une description des deux procédés utilisés : la dénitrification des eaux par l'adsorption sur charbon actif et la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

## I.2. Points de prélèvements des échantillons d'eau

Dans la région de Biskra, les eaux destinées pour l'alimentation en eau potable et à l'irrigation, ainsi que celles destinées pour les besoins industriels, proviennent surtout des eaux souterraines.

Dans le cadre de cette étude, on a effectué un échantillonnage dans la région de Biskra au niveau de neuf points d'eaux souterraines numérotés de 1 à 9, et qui sont représentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 9:** Localisation des points de prélèvements

N°	Région	Point d'eau	Profondeur (m)	Utilisation
1	Belebsibis	Belhaouchat Salah	30	Irrigation
2	Belebsibis	Sahraoui Djaballah	30	Irrigation
3	Belebsibis	Belladjlat Said	280	AEP
4	Draa El Amri	Chaali mostapha	110	Irrigation
5	Draa El Amri	Ben Braïka (groupe)	75	Irrigation
6	Draa El Amri	Magri	100	Irrigation
7	Draa El Amri	Château d'eau	200	AEP
8	El Ghrous	El hai el djadid	500	AEP
9	Foughala	Foughala 1	-	AEP

Les caractéristiques physico-chimiques d'une eau jouent un rôle important dans la détermination de sa qualité, donc la possibilité de son utilisation pour l'alimentation en eau potable ou pour d'autres usages (irrigation, industrie...). Ainsi nous avons réalisé quelques analyses physico-chimiques des eaux prélevées, dont les résultats apparaissent dans le tableau 10.

**Tableau 10:** Caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines prélevées dans la région de Biskra (CE: Conductivité électrique) (Date de prélèvement moi de Février et Avril 2013)

N°	PH	CE (mS/cm)	TH (°F)	TAC (°F)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)
1	7,31	3,89	284	7,75	400	883,73	179,45	0,31	368	460,8	4,8
2	7,54	4,26	294,8	8,05	386	1109,66	135,68	0,61	353,6	495,36	11
3	7,65	1,8	280	8,6	180	219,93	18	0,92	368	451,2	4
4	7,73	2,93	143,2	7,25	414	629,8	90,23	0,92	232	204,48	8
5	7,71	4,38	288	8,6	400	1377,57	72,49	0	352	480	6,4
6	7,61	5,18	356	9,2	386	1219,62	172,29	3,68	371,2	631,68	6,6
7	7,29	1,91	157,2	8,3	399	139,95	17,29	5,7	480	89,28	6,2
8	7,41	1,7	100	8,5	429	199,38	3,27	0,31	347,2	31,68	5
9	7,11	3,01	268	11,2	400	299,17	11,98	0	584	292,8	8,3

A partir des analyses présentées, on remarque que ces eaux présentent un faciès chloruré et sulfaté calcique et magnésien. La teneur en nitrates dans les points d'eau (1, 2, 4, 5 et 6) dépasse largement la norme de potabilité de l'OMS (50 mg/l) et pour la réalisation de nos essais nous avons choisi les eaux N° 1: Belhaouchat Salah ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 179,45 mg/l), N° 3: Belladjlat Said ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 18 mg/l), N° 5: Ben Braïka ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 72,49 mg/l) et N° 6: Magri ([NO<sub>3</sub><sup>-</sup>]<sub>0</sub> = 172,29 mg/l).

### I.3. Préparation des solutions mères

Les manipulations des solutions mères ont été conduites dans l'eau distillée ayant une conductivité de 2 à 5 µS/cm et un pH compris entre 4,66 et 6,36.

#### I.3.1. Solution mère des nitrates

La solution mère des nitrates a été préparée à 100 mg de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l en faisant dissoudre 0,163 g de nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>) 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 d'eau distillée à teneurs en nitrates moins faibles.

#### I.3.2. Solutions mères des éléments minéraux

La solution mère est préparée à partir d'une quantité précise pour chaque élément minéral (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), que l'on dissout dans un volume correspondant d'eau distillée, afin d'obtenir la concentration désirée. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes la solution mère afin de préparer les solutions synthétiques lors des essais (Tableau 11).

**Tableau 11:** Caractéristiques des solutions mères de sels utilisés

Ions minéraux	Sel correspondant	Masse du sel (mg)	Concentration de l'ion (mg/l)	Volume (ml)
Carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ )	5003,6	10000	300
Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )	Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ )	11026,5		
Magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ )	Chlorure de magnésium ( $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ )	25100		
Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	4374,9		
	Sulfate de potassium ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )	5443,75		
Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	Phosphate de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$ )	436	1000	

### I.3.3. Solution mère de sulfate d'aluminium

Comme sel coagulant, nous avons utilisé le sulfate d'aluminium en poudre de formule chimique  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18\text{H}_2\text{O}$  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, cette solution permet un ajout de faibles quantités pour les doses voulues de coagulant.

### I.4. Caractéristiques des charbons actifs

Nous avons utilisé deux types de charbon actif, un charbon actif en grains (CAG) et un autre en poudre (CAP).

#### I.4.1. Caractéristiques du charbon actif en grains (CAG)

- DARCO, produit Aldrich,
- Granulométrie : 12-20 mesh (0,3 à 0,5 mm),
- pH acide,
- Surface spécifique : 550  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### I.4.2. Caractéristiques du charbon actif en poudre (CAP)

- Laboratoire de chimie Riedel-de Haen,
- Granulométrie de 20 nm,
- Mésoporeux,
- Surface spécifique : 658  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## I.5. Méthodes de dosage

### I.5.1. Dosage des nitrates

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

#### I.5.1.1. 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, 1984).

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

Dans le cas de nos essais :

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

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

Où :

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

### I.5.1.2. Courbe d'étalonnage

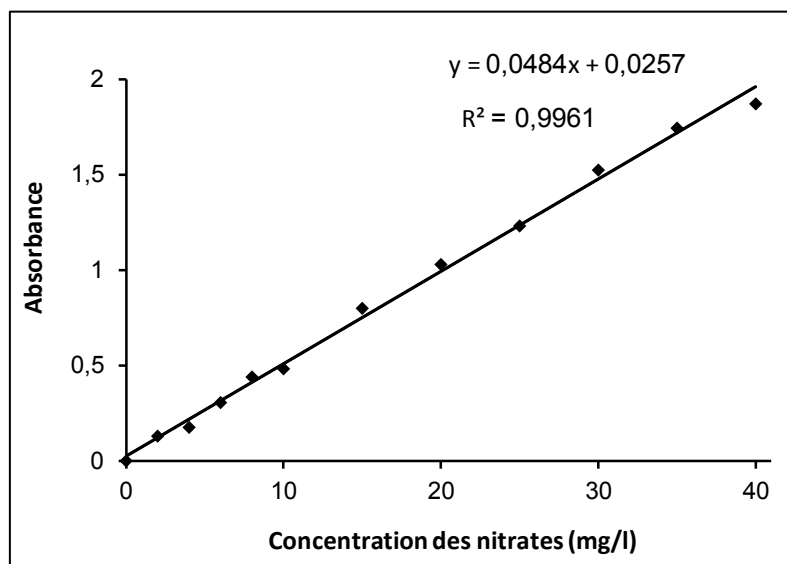
A partir de la solution mère à 100 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/l, on prépare une série des solutions étalons des nitrates (0 à 40 mg/l) en eau distillée. Pour chaque solution on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV/Visible à une longueur d'onde 220 nm, puis à représentés graphiquement pour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

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

Dans le tableau 12 et sur la figure 12 on a représenté un exemple da la courbe d'étalonnage.

**Tableau 12:** Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrates dans l'eau distillée

NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	0	2	4	6	8	10	15	20	25	30	35	40
Abs à 220 nm	0	0,13	0,176	0,306	0,44	0,483	0,8	1,03	1,232	1,525	1,745	1,872



**Figure 12:** Courbe d'étalonnage de la mesure des nitrates ( $\lambda = 220$  nm)

### I.5.1.3. Dosage de l'échantillon

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 :

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

### I.5.2. Dosage des éléments minéraux

Lors des essais concernant l'effet de la présence des éléments minéraux sur l'adsorption des nitrates sur charbon actif en eau distillée, le dosage des éléments minéraux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) a été réalisé sur un photomètre de type «PALINTEST». Chaque élément est dosé à une longueur d'onde spécifique réglée sur le photomètre «PALINTEST» après l'ajout d'un réactif adéquat selon le catalogue de l'appareil (Tableau 13).

**Tableau 13:** Longueur d'onde pour chaque élément minéral

Ions minéraux	Longueur d'onde (nm)	Gamme de la mesure indiquée sur le photomètre
Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ )	570	0 à 500 mg/l de $\text{CaCO}_3$
Magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ )	520	0 à 100 (mg/l)
Sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ )		0 à 200 (mg/l)
Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ )	640	0 à 4 (mg/l)

### I.5.3. Dosage des paramètres de la qualité de l'eau

Les méthodes de dosage utilisées sont décrites par Rodier (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). Avant chaque essai nous procédions à l'étalonnage de cet appareil à l'aide des solutions tampons 4,01 et 9,18.
- **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  $\text{ms}/\text{cm}$ .
- **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 (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, 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, 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, 2009).
- **Dosage des chlorures** : Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), en présence 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, 2009).
- **Dosage du potassium** : Le dosage est effectué grâce à un photomètre PALINTEST réglé à une longueur d'onde de 520 nm, la gamme de mesure varie de 0 à 12 mg/l.

## I.6. Description des essais

### I.6.1. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en discontinu, sur un réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. Différents essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres réactionnels sur la dénitrification des eaux souterraines sur le charbon actif. Tels que la cinétique de la rétention des nitrates par l'adsorbant, le pH de traitement et l'effet de la dose de l'adsorbant, ainsi que la présence d'éléments minéraux en solutions synthétiques d'eau distillée.

#### I.6.1.1. La cinétique

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 charbon actif 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 le charbon actif utilisé, en grains (CAG) ou en poudre (CAP).

Les échantillons des solutions prélevés sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane à  $0,45 \mu\text{m}$  de porosité. Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH et la teneur des nitrates.

Afin d'observer le pouvoir adsorbant du charbon actif, 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.

### I.6.1.2. Effet du pH de traitement

L'effet du pH de traitement a été étudié en milieu non tamponné puis tamponné, à pH 4 et à pH 6, par l'utilisation des solutions HCl (0,1 N) et NaOH (0,1 N) durant tous les essais d'adsorption.

### I.6.1.3. Effet de la dose du charbon actif

L'étude de l'effet de la dose de l'adsorbant sur la dénitrification des eaux souterraines a été réalisée en variant la dose du charbon actif en grains ou en poudre de 0,1 à 4 g/l.

### I.6.1.4. Effet de la présence d'éléments minéraux

Afin d'étudier les interactions avec les différentes espèces pouvant être présentes dans les eaux souterraines, des essais d'adsorption ont été réalisés en ajoutant à la solution synthétique des nitrates (40 mg/l) en eau distillée des concentrations différentes des ions : calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), séparément en présence de 1 g/l de charbon actif (CAG ou CAP). Les doses utilisées des éléments minéraux sont présentées dans le tableau 14.

**Tableau 14:** Les teneurs initiales des éléments minéraux introduits dans les solutions synthétiques des nitrates en eau distillée

Sel	Ions minéraux	Teneur initiale en (mg/l)						
$\text{KNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	40						
$\text{CaCO}_3$	$\text{CO}_3^{2-}$	0	20	50	100	200	300	
	$\text{Ca}^{2+}$	0	13,35	33,38	66,76	133,52	200,28	
$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}^{2+}$	0	20	50	100	200	300	
	$\text{Cl}^-$	0	35,45	88,62	177,24	354,48	531,72	
$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}^{2+}$	0	20	50	100	200	300	
	$\text{Cl}^-$	0	58,35	145,88	291,76	583,52	875,28	
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	0	50	100	400	600	800	1000
	$\text{Na}^+$	0	23,95	47,90	191,60	287,40	383,20	479
$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_4^{2-}$	0	50	100	400	600	800	1000
	$\text{K}^+$	0	40,72	81,44	325,76	488,64	651,52	814,40
$\text{NaH}_2\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}$	$\text{PO}_4^{3-}$	0	0,5	0,8	1	2	4	6
	$\text{Na}^+$	0	0,13	0,19	0,24	0,48	0,97	1,45



### **I.6.2. 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.

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 45 tr/min pour une durée de 17 min. Après une décantation de 30 minutes, le surnageant est récupéré pour être filtré 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 en solution.

Nous avons réalisé les essais de coagulation-floculation en eau souterraine de Said Belladjlat ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 18 \text{ mg/l}$ ) et sur la même eau dopée à  $[\text{NO}_3^-]_0 = 61 \text{ mg/l}$ , nous avons étudié l'effet de la dose du coagulant (10 à 400 mg/l), l'effet de la présence d'un adjuvant de coagulation en déterminant sa dose optimale dans un milieu à pH non ajusté. Les adjuvants testés individuellement sont les deux matériaux adsorbants utilisés au cours des essais d'adsorption (CAG et CAP).

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

Ce chapitre donne des renseignements sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines 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**

**Effet de la présence des éléments  
minéraux sur l'adsorption des  
nitrates sur charbon actif**

## II.1. Introduction

Au cours de cette étape de l'étude expérimentale, notre objectif est d'observer et interpréter l'effet des éléments minéraux sur l'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif.

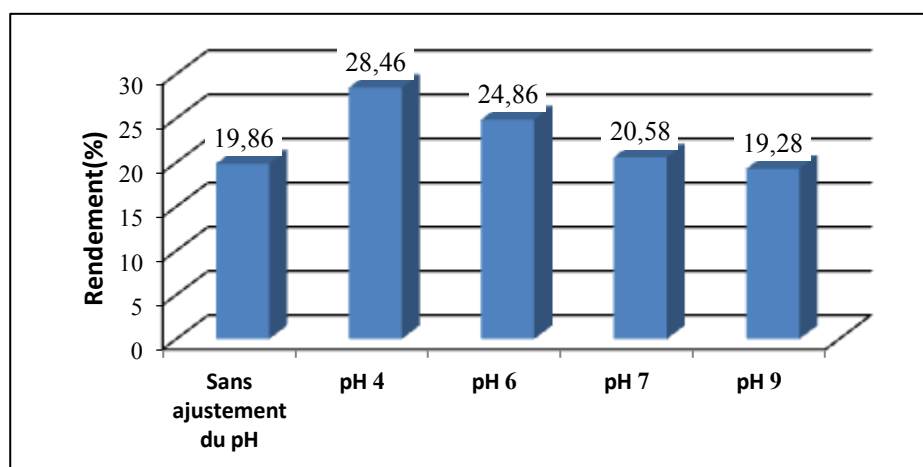
Les essais sont tous réalisés en eau distillée, et différents paramètres réactionnels sont pris en compte, tels que le type de charbon actif (CAG ou CAP), la concentration initiale en élément minéral et le pH des solutions. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

## II.2. Adsorption des nitrates en présence des éléments minéraux spécifiques

L'étude de la compétitivité des nitrates avec des éléments minéraux ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ) a été réalisée par l'utilisation des sels ( $Na_2SO_4$ ;  $K_2SO_4$ ; ( $MgCl_2$ ,  $6H_2O$ ); ( $CaCl_2$ ,  $2H_2O$ ); ( $NaH_2PO_4$ ,  $H_2O$ ) et  $CaCO_3$ ), pris individuellement dans une solution synthétique d'eau distillée contenant  $40 \text{ mg NO}_3^-/\text{l}$  en présence de  $1 \text{ g/l}$  de charbon actif en grains ou en poudre. Les solutions synthétiques sont agitées pendant 120 minutes en utilisant le charbon actif en grains (CAG) et à 90 minutes en utilisant le charbon actif en poudre (CAP). Pour chaque élément minéral/adsorbant nous avons réalisé des essais sans ajustement du pH et à pH ajusté à 4 puis à 6.

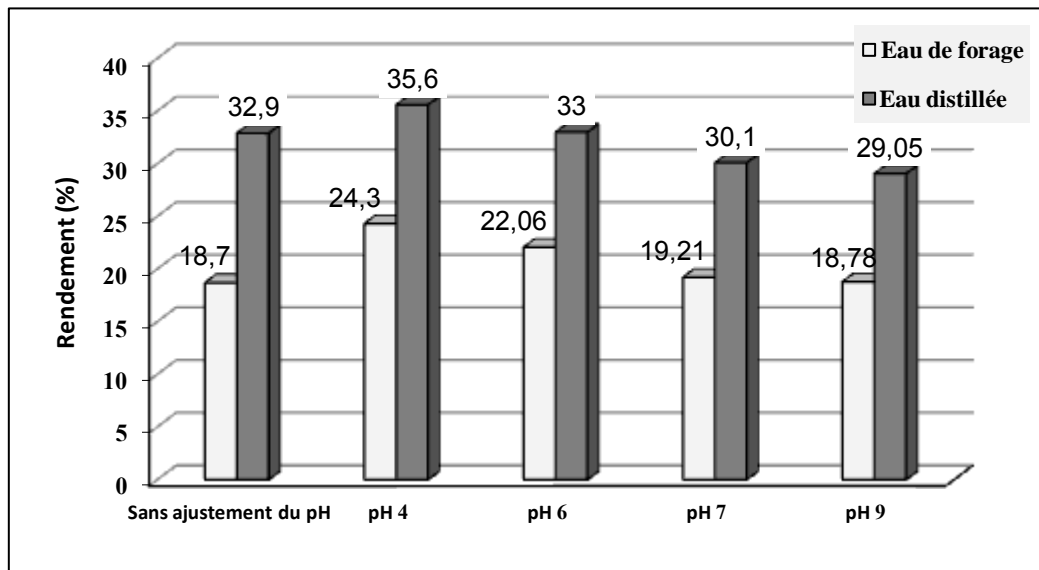
Nous avons adopté ces conditions opératoires en se basant sur les résultats optima obtenus par Ouakouak et al (2013) et Youcef et al (2013), lors de l'élimination des nitrates ( $[NO_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) par adsorption sur charbon actif ( $1 \text{ g/l}$ ) en solutions synthétiques d'eau distillée. Le CAG et le CAP que nous avons utilisé dans nos essais sont les mêmes utilisés par ces auteurs au niveau du laboratoire LARHYSS (université de Biskra).

Ouakouak et al (2013), ont constaté que le CAP permet une bonne rétention des nitrates après 90 minutes de contact, et les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide égal à 4 (Figure 13).



**Figure 13:** Effet du pH de traitement sur l'élimination de  $NO_3^-$  par adsorption sur CAP en eau distillée au temps d'équilibre ( $[NO_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ,  $[CAP] = 1 \text{ g/l}$ ) (Ouakouak et al, 2013)

Youcef et al (2013), ont trouvé que le temps d'équilibre est de 120 minutes en utilisant le CAG. Le pH influe sur les rendements d'élimination des nitrates et le traitement est plus efficace à pH ajusté égal à 4 qu'à pH 6, 7, 9 et sans ajustement du pH (Figure 14).



**Figure 14:** Comparaison des résultats optima de dénitrification par adsorption sur CAG (1 g/l) en eau distillée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) et en eau de forage ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 20,37 \text{ mg/l}$ ) aux temps d'équilibres (Youcef et al, 2013)

## II.4. Conclusion

L'étude expérimentale que nous avons réalisée au cours de ce chapitre est consacrée à l'élimination des nitrates ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 40 \text{ mg/l}$ ) par adsorption sur charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP) dans l'eau distillée enrichie par des éléments minéraux.

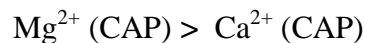
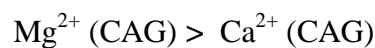
Les essais conduits en solutions synthétiques d'eau distillée ont confirmé les résultats de divers travaux antérieurs, et ont montré que l'adsorption sur le charbon actif pouvait aboutir à de bons rendements d'élimination de cet élément.

Les essais réalisés nous ont permis de conclure également que :

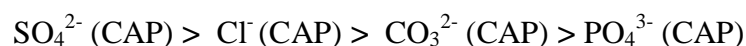
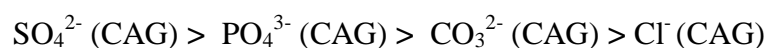
- Les pourcentages d'élimination des nitrates diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale de divers éléments minéraux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ).
- Le meilleur rendement d'adsorption des nitrates sur les deux types de charbon actif (CAG et CAP) est obtenu à pH acide égale à 4.
- Les éléments constitutifs de la dureté ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) peuvent légèrement faire diminuer les rendements d'élimination des nitrates.
- L'anion ( $\text{Cl}^-$ ) ajouté aux solutions des nitrates, soit associé au calcium ( $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou au magnésium ( $\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ ) entre en compétition avec les ions nitrate et réduit ainsi la capacité d'adsorption du CAG et du CAP vis-à-vis des ions  $\text{NO}_3^-$ .
- La présence des ions sulfate, carbonate et phosphate inhibe l'adsorption des nitrates sur les deux adsorbants (CAG et CAP), en particulier, les sulfates qui manifestent plus d'interactions que les nitrates sur les sites actifs du CAG ou du CAP.

Selon les résultats de cette partie de l'étude, l'inhibition de l'adsorption des nitrates sur les deux types de charbon actif (CAG et CAP), en présence de différents éléments minéraux testés varie selon l'ordre suivant :

✓ Les cations :



✓ Les anions :



## **Chapitre III**

# **Application de la dénitrification par adsorption sur charbon actif à des eaux souterraines de la région de Biskra**

### III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est l'application de la dénitrification par adsorption sur charbon actif à des eaux souterraines de la région de Biskra.

Nous allons voir dans un premier temps, les effets de différents paramètres réactionnels tels que la cinétique de rétention des nitrates sur le charbon actif, le pH de traitement, la dose de l'adsorbant, la présence des éléments minéraux dans les eaux à traiter. Dans un second temps, nous étudierons l'effet de la combinaison sulfate d'aluminium/ charbon actif.

Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles.

Les eaux souterraines choisies pour étudier la dénitrification par adsorption sur charbon actif sont celles des eaux Belhaouchat Salah ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 179,45 \text{ mg/l}$ ), Belladjlat Said ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 18 \text{ mg/l}$ ), Belladjlat Said dopée ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 61 \text{ mg/l}$ ), Ben Braika ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 72,49 \text{ mg/l}$ ) et Magri ( $[\text{NO}_3^-]_0 = 172,29 \text{ mg/l}$ ).

### III.2. Résultats et discussion

#### III.2.1. Cinétique d'adsorption

Nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination des nitrates en fonction du temps de contact, qui varie de 2 minutes à 6 heures pour chaque eau. Les essais d'adsorption sont réalisés dans des béchers d'un litre. La masse de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP) mise en contact avec chaque solution est de 1g. Pour chaque adsorbant nous avons réalisé un essai sans ajustement du pH et d'autres à pH 4 puis à pH 6.

Les courbes obtenues ci-dessous montrent que la cinétique de la dénitrification des eaux souterraines se déroule en deux étapes :

- Une étape d'adsorption des nitrates qui se prolonge jusqu'au temps d'équilibre.
- Une étape de désorption de polluant qui se prolonge jusqu'à la fin d'agitation, soit 6 heures.

##### III.2.1.1. Effet du temps d'agitation

Nous pouvons constater, d'après les courbes illustrées sur les figures 23 et 24, que les rendements d'élimination des nitrates sur charbon actif en grains ou en poudre, augmentent progressivement jusqu'au temps d'équilibre qui varie selon la nature de l'adsorbant et la qualité de l'eau. Au delà de ce laps de temps, nous pouvons néanmoins observer une remontée des teneurs en nitrates dans la solution, qui témoigne d'une désorption de l'ion  $\text{NO}_3^-$  par l'adsorbant, et ceci quelque soit le pH de traitement.

Le temps d'équilibre correspond au rendement optimal d'élimination des nitrates, il peut être estimé de 150 à 180 minutes pour le charbon actif en grains (CAG) et de 120 à 150 minutes pour le charbon actif en poudre (CAP) selon l'eau testée. L'écart du temps d'équilibre pour chaque adsorbant est peut être due à la présence de certains éléments minéraux tels que les  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  qui entrent en compétition avec les nitrates au niveau des sites d'adsorption à la surface des matériaux testés, ceci comme nous l'avons constaté dans le chapitre II.



### III.3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'expérimenter le pouvoir adsorbant de charbon actif pour la dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra, ainsi que l'étude de l'effet des paramètres réactionnels sur l'adsorption des nitrates. Nous avons déterminé les cinétiques d'adsorption et observé la fiabilité de charbon actif en grains (CAG) et en poudre (CAP), l'effet du pH, de la dose de l'adsorbant, l'effet de la concentration initiale en nitrates ainsi que l'influence de la minéralisation des eaux sur les rendements d'élimination des nitrates.

Nos résultats ont bien montré que, quelque soit l'adsorbant mis en jeu, la cinétique d'élimination des nitrates se déroule en deux étapes. La première étape est l'adsorption des nitrates qui se prolonge jusqu'au temps d'équilibre, tandis que la deuxième étape est la désorption de ce polluant qui se produit au-delà de temps d'équilibre jusqu'à la fin de l'agitation (6 heures). Le temps d'équilibre correspond au rendement optimal qui peut être estimé de 150 à 180 minutes pour le charbon actif en grains (CAG) et de 120 à 150 minutes pour le charbon actif en poudre (CAP), selon le type d'eau testée.

En faisant varier le pH des solutions, l'optimum de la dénitrification a été obtenu pour un pH égal à 4, résultat conforme à ceux de la littérature qui indiquent que le rendement optimal d'élimination des nitrates par adsorption sur charbon actif (CAG ou CAP) est obtenu dans des conditions de pH acide.

La variation des doses d'adsorbant (CAG ou CAP) de 0,1 à 4 g/l induit à l'équilibre un accroissement dans les rendements d'élimination des nitrates, les teneurs résiduelles en nitrates sont conformes à la norme de l'OMS (50 mg/l) à fortes doses de charbon actif (4 g/l). Ainsi que, les deux modèles de Langmuir et de Freundlich s'appliquent aux résultats expérimentaux pour toutes les eaux testées.

L'efficacité de dénitrification est améliorée avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates et atteint des rendements satisfaisants mais les différences d'efficacité entre les faibles et les fortes concentrations deviennent très significatives pour les eaux faiblement minéralisées. De plus, certains éléments minéraux des eaux souterraines ont un effet inhibiteur sur l'adsorption des nitrates, en particulièrement les sulfates et les chlorures.

Les rendements de dénitrification obtenus en utilisant le charbon actif en grains (CAG) sont nettement supérieurs à ceux obtenus par le charbon actif en poudre (CAP), et d'une façon générale tous ces rendements sont assez faibles et sont satisfaisants pour les fortes doses de charbon actif.

En effet, les pourcentages d'élimination des nitrates (R (%)) varient d'une eau à l'autre selon l'ordre suivant pour les deux charbons actifs testés (CAG et CAP):

R (%) Belladjlat Said dopée > R (%) Bellhauchat Salah > R (%) Belladjlat Said > R (%) Magri  
> R (%) Ben Braika

Concernant l'élimination des nitrates par l'utilisation de charbon actif (CAG, CAP) comme un adjuvant de coagulation-floculation, notamment le charbon actif en poudre (CAP), en présence du sulfate d'aluminium pourrait améliorer les rendements obtenu par coagulation-floculation de l'eau avec le sulfate d'aluminium seul, particulièrement pour les eaux chargées en nitrates.

**ETUDE DU POUVOIR ADSORBANT DU CHARBON ACTIF POUR LA  
DENITRIFICATION DES EAUX SOUTERRAINES**

**Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

L'objectif de notre travail a été d'apprécier la possibilité de l'élimination des nitrates des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur charbon actif, en étudiant l'effet de différents paramètres réactionnels sur le mécanisme d'adsorption.

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 existantes pour la dénitrification des eaux. Il s'est avéré que certaines techniques permettent d'aboutir à un bon rendement de dénitrification (traitement biologique, procédés membranaires, échange d'ions) mais présentent quelques inconvénients tels que, être un processus long et complexe ou coûteux. Cependant, la dénitrification des eaux par l'adsorption sur le charbon actif s'avère une alternative grâce à sa simplicité.

La seconde partie du mémoire a été consacrée à la présentation et l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans le cadre de cette étude. Structurée en trois chapitres, cette étude expérimentale a permis la description détaillée des réactifs utilisés ainsi que le protocole expérimental suivi au cours des essais. Ces essais ont été réalisés sur des solutions synthétiques en eau distillée dopée par les nitrates et sur des eaux souterraines de la région de Biskra polluées naturellement par les nitrates.

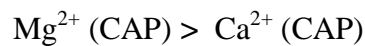
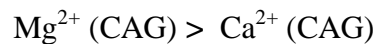
La première étape est portée sur l'étude de l'influence d'éléments minéraux sur l'adsorption des nitrates en eau distillée. Nous avons choisi de tester l'efficacité de deux types de charbon actif, en grains (CAG) et en poudre (CAP).

Les essais réalisés nous ont permis de conclure que le pourcentage d'élimination des nitrates diminue lorsque la concentration initiale de ces éléments augmente, ceci quelque soit le charbon actif utilisé (CAG ou CAP).

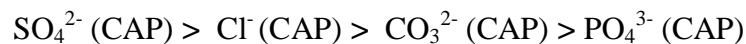
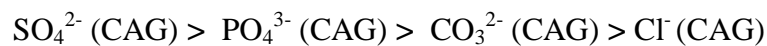
- Le meilleur rendement d'adsorption des nitrates sur les deux adsorbants (CAG et CAP) est obtenu à pH 4.
- Les éléments constitutifs de la dureté peuvent faire diminuer légèrement les rendements d'élimination des nitrates. D'autre part, la présence des ions chlorure, sulfate, carbonate et phosphate gênent l'adsorption, en particulier, les  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  qui manifestent plus d'interactions avec les ions  $\text{NO}_3^-$ .

Selon les résultats de cette partie de l'étude, l'inhibition de l'adsorption des nitrates sur les deux adsorbants (CAG et CAP), en présence de différents éléments minéraux testés varie selon l'ordre suivant :

✓ Les cations :



✓ Les anions :



La seconde étape des essais concerne la dénitrification des eaux souterraines de la région de Biskra par adsorption sur les deux types de charbon actif (CAG et CAP). L'influence de plusieurs paramètres réactionnels a été prise en compte (cinétique de la réaction d'adsorption, dose de charbon actif introduite, pH du milieu et la minéralisation de l'eau souterraine).

- Quelque soit le charbon actif testé (CAG ou CAP), on a constaté une désorption des nitrates au-delà du temps d'équilibre. Ce temps peut être estimé de 150 à 180 minutes pour le charbon actif en grains (CAG) et de 120 à 150 minutes pour le charbon actif en poudre (CAP).
- L'adsorption des nitrates sur les charbons actifs (CAG et CAP) est influencée par la variation du pH, et les meilleurs rendements sont obtenus à pH acide (pH= 4).

- La variation des doses d'adsorbant (CAG ou CAP) de 0,1 à 4 g/l permet une amélioration du rendement de dénitrification de chaque eau testée. Pour des doses allant de 2 à 4 g/l de charbon actif on peut obtenir des teneurs résiduelles en nitrates conformes à la norme de potabilité (50 mg/l).
- La dénitrification des eaux sur charbon actif est plus efficace lorsqu'elles sont faiblement minéralisées. L'efficacité de dénitrification est améliorée avec l'augmentation de la teneur initiale en nitrates.
- Le charbon actif en grains (CAG) est plus efficace que le charbon actif en poudre (CAP), et d'une façon générale tous ces rendements sont assez faibles pour des doses inférieures à 2 g/l de CA. En effet, pour les deux adsorbants (CAG et CAP), le pourcentage d'élimination des nitrates (R (%)) varie d'une eau à l'autre selon l'ordre suivant :

R (%) Belladjlat Said dopée > R (%) Bellhauchat Salah > R (%) Belladjlat Said  
> R (%) Magri > R (%) Ben Braika

Ce résultat revient probablement à la différence dans la concentration des éléments minéraux inhibiteurs.

En utilisant le charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP) comme adjuvant de coagulation-floculation, les rendements de dénitrification peuvent être améliorés par rapport à la dénitrification au sulfate d'aluminium seul, particulièrement pour les eaux chargées en nitrates. Il en ressort également de notre travail que la dénitrification des eaux souterraines par adsorption sur charbon actif est plus efficace que par coagulation-floculation en présence du charbon actif.

**ETUDE DU POUVOIR ADSORBANT DU CHARBON ACTIF POUR LA  
DENITRIFICATION DES EAUX SOUTERRAINES**

**Références Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

- ABDELBAKI C., BOUKLI H. (2007). Etude du phénomène de dégradation des eaux souterraines du groupement urbain de Tlemcen. *Revue des Energies Renouvelables*, Vol.10, N°2, 257-263.
- ADRIANO D.C. (1992). *Biogeochemistry of trace metals. Advances in trace substances research.* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, 513.
- 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. Mémoire de docteur. *Chimie et Microbiologie de l'Eau*, Université de Poitiers, France.
- AL-ASHEH S., AL-ZOUBI A., MALAS H. (2013). Removal of nitrate from JUST wastewater effluent: a case study, *Desalination and Water Treatment*, Vol.51, 7-9, 1727-1734.
- ARCHER D. (2002). Evidence that ingested nitrate and nitrite are beneficial to health. *J Food Prot.*, Vol.65, 872-875.
- ARREGUI L., QUEMADA M. (2006). Drainage and nitrate leaching in a crop rotation under different N-fertilizer strategies: application of capacitance probes. *Plant Soil*, Vol.288, N°1, 57-69.
- AVERY A. (2001). Cause of methemoglobinemia: illness versus nitrate exposure. *Environ Health Perspect*, Vol.109, 12-13.
- AVOM J. (1982). Préparation et Etude Physico-chimique de Charbons de Rafles de Régimes de Palmes. Mémoire de Doctorat Chimie de 3<sup>ème</sup> Cycle, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé Cameroun.
- BAALI F., ROUABHIA A., KHERICI N., DJABRI L., BOUCHAOU L., HANI A. (2007). Qualité des eaux souterraines et risque de pollution en milieu semi-aride. Cas de la cuvette de Chéria (NE Algérien), *Estudios Geológicos.*, Vol.63, N°2, 127-133.
- BADRA A.S. (2010). Gestion optimisée des ressources en eau d'une nappe côtière. Application à la plaine d'Annaba (Nord-Est Algérien). Thèse de Doctorat Sciences et Technologies. Université Lille Sciences et Technologies. France.
- BAES A.U., OKUDA T., NISHIJIMA T., SHOTO E., OKADA M. (1997). Adsorption and ion exchange of some groundwater anion contaminants in an amine modified coconut coir, *Water Sci. Technol.*, Vol.35, ISS.7, 89-95.



- BANNOUD A. H. (2001). Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration. *Desalination*, 137, 133-139.
- BANSAL R.C., DONNET J B., STOECKLI F. (1988). *Active carbon*. Marcel Dekker, New York and Basel.
- BATISTA J., PINTAR A., CEH M. (1997). Characterization of supported Pd-Cu bimetallic catalysts by SEM, EDXS, AES and catalytic selectivity measurements, 43, 79-84.
- BEAUDRY J. P. (1984). *Traitement des eaux*, Edition le griffon d'argile, Québec.
- BENTOUATI L., BOUZIDI A. (2011). Etude de la qualité des eaux souterraines de la wilaya Sétif, *Science Lib*, Editions Mersenne., Vol.3, N° 111207.
- BETTAHAR N., BENAMAR A.A., KETTAB A., DOUAOUI A. (2009). Risque de pollution nitrate des zones semi-arides, cas de la vallée du moyen Cheliff occidental (Nord Algérien). *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science.*, Vol.22, N° 1, 69-78.
- BEVEN K., GERMANN P. (1982). Macropores and water flow in soils. *Wat. Res. Res.*, Vol.18 N° 5, 1311-1325.
- BHATNAGAR A., JI M., CHOI Y. H., JUNG W., LEE S. H., KIM S. J., LEE G., SUK H., KIMH S.J., MIN B., KIM S. H., JEON B. H., KANG J.W. (2008). Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon, *Separ. Sci. Technol.*, Vol.43, 886-907.
- BOEGLIN J.C. (1997). *Inventaire des traitements d'eaux résiduaires*. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, G 1270, 20, Paris.
- BOLLER M., GUJER W., TSCHUI M. (1994). Parameters affecting nitrifying biofilm reactors, *Water Sci. Technol*, Vol.29, 1-11.
- BOUALLA N., BENAOUA H.H. (2011). Variabilité et répartition des nitrates dans les systèmes aquifères : Cas du bassin sebkha d'Oran. *ScienceLib*, Vol.3, N° 111106.
- BOUDJADJA A., MESSAHEL M., PAUC H. (2003). Ressources hydriques en Algérie du Nord. *Rev. Sci. Eau*, Vol.16, N°3, 285-304.
- BOUMEDIENE M., ACHOUR D. (2004). Dénitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion, *Desalination*, Vol.168, 187-194.
- BOUZID-LAGHA S., DJELITA B. (2012). Etude du phénomène d'eutrophisation dans le Barrage de Hammam Boughrara (Wilaya de Tlemcen, Algérie), *Hydrological Sciences Journal*, Vol.57, N°1, 186-201.

- BRINIS N. (2011). Caractérisation de la salinité d'un complexe aquifère en zone aride, cas de l'aquifère d'El-Outaya, région Nord-Ouest de Biskra. Algérie. Thèse de Doctorat Sciences Hydrauliques. Université Mohamed Kheider, Biskra, Algérie.
- CASARETT L., DOULL'S J. (1986). Toxicology: The Basic Science of Poisons. 3<sup>ème</sup> édition, Macmillan Publishing Company, 974.
- CASELLAS M., DAGOT C., BAUDI M., (2002). Stratégie d'élimination de l'azote d'un effluent urbain dans un réacteur discontinu séquentiel (SBR). *Revue des sciences de l'eau*, Vol.15, N°4, 749-765.
- CASTELLO D.L., RODENS M. A. L., AMOROS D. C., SOLANO A. L. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite, I. Activation by KOH. *Carbon*. Vol.39, 741-749.
- CASTILLA C. M. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. Vol.42, 83-94.
- CE (Communauté Européennes). (2003). Directive 2003/40/CE de la commission du 16 mai 2003, Publication des communautés Européennes, Luxembourg.
- CHABANI M., AKHRIB K., AIT OUAISSA Y., AMRANE A., BENSMAILI A. (2010). Removal of nitrate from drinking water by adsorption using ion exchange resin, *Desalination and Water Treatment*, 24:1-3, 109-116.
- CHABANI M., AMRANE A., BENSMAILI A. (2009). Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400, *J. Hazard. Mater*, Vol.165, 27-33.
- CHAPLIN B. P., ROUNDY E., GUY K. A., SHAPLEY J. R., WERTH C. J. (2006). Effects of Natural Water Ions and Humic Acid on Catalytic Nitrate Reduction Kinetics Using an Alumina Supported Pd-Cu Catalyst, *Environ. Sci. Technol*, Vol.40, 3075-3081.
- CHEKROUD H. (2007). Etude de la pollution des eaux de la plaine de Telezza due aux activités agricoles et commerciales. Mémoire de Magister Chimie. Université du 20 Août 1955- Skikda.
- CHITOUR C.E. (1992). Physico-chimie des surfaces. Les interfaces gaz-solide et liquide- solide, Ed.OPU, Alger.
- CHO D.W., CHON C.M., KIM Y., JEON B.H., SCHWARTZ F.W., LEE E.S., SONG H. (2011). Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- 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, Mémoire de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle en hydrologie appliquée à l'eau de distribution publique, Université Paris V, France.

- DABROWSKI A., PODKOSCIELNY P., HUBICKI Z., BARCZAK M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review, *Chemosphere*, Vol.58, 1049-1070.
- DE MARSILY G. (2003). La qualité de l'eau et de l'assainissement en France. Assemblée nationale N°705, Sénat N°215, Tome 1, 195.
- DEGREMONT. (2005). Mémento technique de l'eau. Tome 1, Ed. Lavoisier, Paris.
- DEMIRAL H., GUNDUZOGLU G. (2010). Removal of nitrate from aqueous solution by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology*, 101, 1675-1680.
- DENTEL S.K. (1991). Coagulant control in water treatment, *Crit. Rev. Environ, Control*, Vol.21, N°1, 41- 135.
- DESJARDINS R. (1997). Le traitement des eaux, 2<sup>ème</sup> édition, Edition de l'école polytechnique de Montréal, Québec.
- DEWES T. (1995). Nitrogen losses from manure heaps, *Nitrogen Leaching in Ecological Agriculture*, 309-317.
- DGS (Direction générale de la santé). (2005). L'eau potable en France. Guide technique Eau et santé, 53.
- DIB I. (2010). L'impact de l'activité agricole et urbaine sur la qualité des eaux souterraines de la plaine de Gadaine-Ain Yaghout (Est Algérien). Mémoire de Magister Hydraulique. Université El Hadj Lakhdar, Batna.
- DJABRI L., FERRAH Y., BOUHSINA S., CAZIER F., HANI A., DJABRI Y., PULIDO BOSCH A., SAMEH H. (2012). Etats de la qualité des eaux en Algérie : cas des cours d'eau en région méditerranéenne (Kebir Est, Seybouse et Medjerda), (Extrême Est Algérien). XII<sup>èmes</sup> Journées Nationales Génie Côtier-Génie Civil Cherbourg, 12-14. Disponible en ligne <http://www.paralia.fr> – available online.
- DROUCHE 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 Mio-pliocène d'El-Ghrous (Biskra), 1<sup>er</sup> séminaire international d'étude sur l'agriculture biologique et développement durable. Les 13 et 14 Février, Oran.
- DUBININ M.M. (1966). Chemistry and physics of carbon. P. L. Walker Jr., Ed., Marcel Dekker Inc, New York, Vol.16, 51.
- ELABED A. (2007). Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique. Mémoire de Doctorat Chimie. Université Mohammed V. Agdal Rabat, Maroc.

- EL-HENDAWY A. A. (2003). Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corn-cob-based activated carbon. *Carbon*, Vol.41, 713-722.
- ES-SALHI M.A. (2007). Contrôle de la contamination et de l'eutrophisation des lacs dans une approche par bassin versant : Cas de la Baie Missisquoi Lac Champlain Montérégie, 3<sup>ème</sup> colloque étudiant de L'IHQEDS, Québec, 142.
- EVERELT D.H. (1979). Adsorption at the liquid/solid interface : *Colloid surface*, Vol.3, Chap2, The Chemical soc. London.
- GAURY F. (1992). Systèmes de cultures et teneurs en nitrates des eaux souterraines. Mémoire de Docteur-Ingénieur. ENSA Rennes, 229.
- GIRGIS B., YUNIS S., SOLIMAN A.M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Materials letters*, Vol.57, 164-172.
- GOUAIDIA L. (2008). Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en zone semi aride, cas de la nappe de Meskiana Nord-Est Algérien. Mémoire de Doctorat Hydrogéologie. Université Badji Mokhtar, Annaba.
- GREANGA M. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable (par adsorption puis oxydation catalytique). Mémoire de doctorat, Toulouse, France.
- GUILLAUME J. (2008). Influence des activités agricoles sur la pollution nitrique des eaux souterraines. Mémoire de Doctorat Ecosystèmes et Environnement. Université de Toulouse.
- HARKAT S. (2010). Etudes des risques érosifs et vulnérabilité environnementale des eaux de surface du bassin versant de Cheliff. Mémoire de Magister Hydrologie. CUK.M. Ain Defla, Algérie, 176.
- HARRAT N., ACHOUR S. (2010). Pollution physico-chimique des eaux de barrage de la région d'El Tarf. Impact sur la chloration, journal LARHYSS, Université de Biskra, N° 08, 47-54.
- HAUCK R. D. (1981). Nitrogen fertilizer effects in nitrogen cycle processes, in *Terrestrial Nitrogen Cycles*, Clark, F. E. and Rosswall, T., Eds., *Ecol. Bull. (Stockholm)* 33, Swedish Natural Science Research Council, Stockholm, 551.
- HAZZAB A. (2011). Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie. *C. R. Geoscience*, Vol.343, 20-31.
- HELMAOUI M., HACHMAOUI C., HAZZAB A., GHENAIM A., TERFOUS A. (2013). Assessment of water pollution in the semi-arid region: case watershed WadiSaida (North-West of Algeria). *Deswater*, 1-14.

- 
- HO Y.S., NG JY., MCKAY G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Sep. Purif. Methods*, Vol.29, N°2, 189-232.
  - HOINKIS J., VALERO-FREITAG S., CAPORGNO M.P., PÄTZOLD C. (2011). Removal of nitrate and fluoride by nanofiltration-a comparative study, *Desalination and Water Treatment*, Vol.30, 1-3, 278-288.
  - JORA (Journal Officiel de la République Algérienne) (2011). La qualité de l'eau de consommation humaine. Décret exécutif N° 11-125 du 17 RabieEthani 1432. Imprimerie Officielle. Les Vergers : Bir-Mourad Raïs. Alger. Algérie.
  - KAPOOR A., VIRARAGHAVAN T. (1997). Nitrate removal from drinking water review, *J. Environ. Eng*, Vol.123, 371-380.
  - KAUARK LEITE L.A. (1990). Réflexion sur l'utilité des modèles mathématiques dans la gestion de la pollution diffuse d'origine agricole. Mémoire de Doctorat Chimie Appliquée. Ecole nationale des ponts et chaussées France.
  - KHAN M.A., AHN Y.T., KUMAR M., LEE W., MIN B., KIM G., CHO D.W., PARK W.B., JEON B.H. (2011). Adsorption Studies for the Removal of Nitrate Using Modified Lignite Granular Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, Vol.46, N°16, 2575-2584.
  - KHANI A., MIRZAEI M. (2008). Comparative study of nitrate removal from aqueous solution using powder activated carbon and carbon nanotubes, in 2<sup>nd</sup> International IUPAC Conference on Green Chemistry, Russia, 14-19.
  - KHEDIDJA A., BOUDOUKHA A. (2013). Risk assessment of agricultural pollution on groundwater quality in the high valley of Tadjenanet: Chelghoum Laid (Eastern Algeria), *Desalination and Water Treatment*, Vol.51, 1-3, 292-301.
  - L'HIRONDEL J. (1996). Les nitrates et l'homme, le mythe de leur toxicité, les éditions de l'institut de l'environnement, 142.
  - LABCHIR R. (1999). Atténuation de la contamination nitratée des eaux souterraines dans la zone riveraine des cours d'eau. Mémoire de Doctorat Science de la terre. Université du Québec, INRS Eau. Ste-Foy, Canada, 281.
  - LACASA E, CANIZARES P, SAEZ C, FERNANDEZ F.J, RODRIGO M.A (2011). Removal of nitrates from groundwater by electrocoagulation. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1012-1017.
  - LAURETTE S. (2004). Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O<sup>-</sup> et N glycosylation application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Mémoire de Doctorat Chimie. Université de Limoge.

- LE CLECH B. (1995). Environnement et agriculture. Bordeaux. Synthèse Agricole, 290.
- LE CLOIREC P. (1985). Etude des interactions soluté charbon actif. Modélisation de réactions biotiques et abiotiques. Mémoire de Docteur Es-Sciences Physiques, ENSCR, Université de Rennes, France.
- LEBBY T., ROCO J., ARCINUE E. (1993). Infantile-méthémoglobinémie associée à une diarrhée aiguë. *Am J Emerg Med*, Vol.11, 471-472.
- LECLERC H., GAILLARD J.L., SIMONET M (1995). Microbiologie générale: la bactérie et le monde bactérien, DOIN éditeurs, France.
- LEGROURI K., KHOUYA E., EZZINE M., HANNACHE H., DENOYEL R., PALLIER R., NASLAIN R. (2012). Characterization and evaluation performance of activated carbon prepared from coconut shell argan. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, Vol.4, N°12, 5081-5088.
- LEGUBE B. (1996). Le traitement des eaux de surface pour la production d'eau potable. Guide technique, Agence Loire. Bretagne et 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, 192-196.
- LEVALLOIS P., PHANEUF D. (1992). Risques associés à la contamination de l'eau potable par les nitrates, Réseau de la santé publique du Québec, Bulletin d'information en santé environnementale, Vol.3, ISS.3, 1-3.
- 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, 23-36.
- LUK G.K., AU-YEUNG W.C. (2002). Experimental investigation on the chemical reduction of nitrate from groundwater, *Adv. Environ. Res*, Vol.6, 441-453.
- LYUBCHIK S.I., LYUBCHIK A.I., GLUSHKO O.L., TIKHANOVA L.P., VITAL J., FONSECA I.M., LYUBCHIK S.B. (2004). Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on activated carbons from co-mingled wastes, *Colloids and Surfaces A, Physicochemical Engineering Aspects*, Vol.242, 151-158.
- 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, 487-500.B.
- MAMMERI L. (2007). Etude de la réaction de dénitrification par l'utilisation du succinate de sodium comme source de carbone. Mémoire de Magister Chimie de l'environnement. Université Mentouri, Constantine, Algérie.

- 
- MASEL R.I. (1996). Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces, New York : Wiley Interscience, 818.
  - MEKAOUI M. (2001). Etude de l'adsorption de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Mémoire de Doctorat d'état. Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat.
  - MEMOTEC N°7. (2006). L'élimination des nitrates pour la production d'eau potable, Pi, [www.gls.fr](http://www.gls.fr).
  - MENESGUEN A. (2003). Les "marées vertes" en Bretagne, la responsabilité du nitrate. Ifremer direction de l'environnement et de l'aménagement littoral, centre de Brest, 12.
  - METCALF., EDDY. (2003). Wastewater Engineering. McGraw-Hill, New-York. 62, 569, 616 928, 969.
  - MISHRA P.C., PATEL R.K. (2009). Use of agricultural waste for the removal of nitrate-nitrogen from aqueous medium, J. Environ. Manag, Vol.90, 519-522.
  - MIZUTA K., MATSUMOTO T., HATATE Y., NISHIHARA K., NAKANISHI T. (2004). Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal, Bioresour. Technol, 95, 255-257.
  - MOLETTA R. (2002). Gestion des problèmes environnementaux dans les industries agroalimentaires, Editions: Techniques et documentation, Paris.
  - MORALES SUAREZ VARELA M., LLOPIS-GONZALEZ A., TEJERIZO-PEREZ M. (1996). Nitrates in drinking water and stomach cancer risk. Cancer Detec Prev ; 20 : 263-269.
  - MOȘNEAG S.C., POPESCU V., DINESCU A., BORODI G. (2013). Utilization of granular activated carbon adsorber for nitrates removal from groundwater of the Cluj region, Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, Vol.48, N°8, 918-924.
  - MURPHY A.P. (1991). Chemical removal of nitrate from water. Nature, Vol.350, 223-225.
  - NAMASIVAYAM C., HOLL W. (2005). Quaternized biomass as an anion exchanger for the removal of nitrate and other anions from water, J. Chem. Technol. Biotechnol, Vol.80, p.164-168.
  - NAMASIVAYAM C., SANGEETHA D. (2006). Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> activated coir pith carbon, J. Hazard. Mater, Vol.B135, 449-452.

- NUNELL G.V., FERNANDEZ M.E., BONELLI P.R., CUKIERMAN A.L. (2012). Conversion of biomass from an invasive species into activated carbons for removal of nitrate from wastewater. *Biomass and Bioenergy*, 44, 87-95.
- OHE K., NAGAE Y., NAKAMURA S., BABA Y. (2003). Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.36, 511-515.
- OLUYOMI A.O., PAUL V.S., JEFFERY T.D. (2008). Natural and synthetic receptors for nitrate anion, *supramolecular chemistry*, Vol.20, 1-2, 169-190.
- OMS. (2008). Nitrate and nitrite in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva.
- OTA K., AMANO Y., AIKAWA M., MACHIDA M. (2013). Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs)-Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. *Applied Surface Science*, Vol.276. N°1. 838-842.
- OTOWA T., NOJIMA Y., MIYAZAKI T. (1997). Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon*, Vol.35, N° 9, 1315-1319.
- OUKOUAK A. K., YUCEF L., ACHOUR S. (2013). Elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre. *Rev. Courrier du Savoir*, N°17, 93-97.
- ÔZCAN A., SAHIN M., ÔZCAN A.S. (2005). Adsorption of nitrate ions onto sépiolite and surfactant-modified Sépiolite, *Sci. Technol.*, Vol.23, ISS.4, 323-333.
- OZTURK N., BEKTAS T.E. (2004). Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, Vol.B112, 155-162.
- PAUGAM L., TAHA S., CABON J., GONDREXON N., DORANGE G. (2001). Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Etude des paramètres influents, *Rev. Sci. Eau*, Vol.14, ISS.4, 511-523.
- PELEKANI C., SNOEYINK V.L. (2000). Competitive adsorption between atrazine and methyleneblue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, Vol.38, N°14, 1423-1436.
- PORTEJOIE S., MARTINEZ J., LANDMANN G. (2002). L'ammoniac d'origine agricole : impacts sur la santé humaine et animale et sur le milieu naturel. *INRA Prod. Anim*, Vol.15, 151-160.
- POTELON J. L., ZYSMAN K. (1998). Le guide des analyses de l'eau potable, Edition, La Lettre du Cadre Territorial, Voiron, France.



- QUENEAU P., HUBERT J. (2009). Place des eaux minérales dans l'alimentation. Rapport de l'académie national de médecine. Société française de l'hydrologie et climatologie médicale. France, 175-220.
- RAJESHWARISIVARAJ., SUBBURAM V. (2002). Activated parthenium carbon as an adsorbent for the removal of dyes and heavy metal ions from aqueous solution. *Bioresource technology*, Vol.85, N° 2, 205-206.
- RATEL M.O. (1992). Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique du fond national pour le développement des adductions d'eau. Office international de l'eau. Limoge. France, 61.
- RATEL M-O., DEBRIEU C. (2002). Elimination des nitrates des eaux potables. Document technique, FNDAE, hors série n°4. [www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF](http://www.fndae.fr/documentation/PDF/fndaehs04bis.PDF).
- REZAEI A., GODINI H., DEHESTANI S., KHAVANIN A. (2008). Application of impregnated almond shell activated carbon by Zinc and Zinc sulfate for nitrate removal from water, *Iran. J. Environ. Health. Sc. Eng*, Vol.5, N°2, 125-130.
- 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.
- REMINI B. (2010). La problématique de l'eau en Algérie. *Larhyss Journal*. N°08, 27-46.
- REZAEI A., GODINI H., JORFI S. (2010). Nitrate removal from aqueous solution using  $MgCl_2$  impregnated activated carbon, *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.9, N°3, 449-452.
- ROBERT L. (1989). Opérations unitaires, Adsorption. *Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques*, 2730-2731.
- RODIER J. (1984). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 7<sup>ème</sup> édition, Ed. Dunod, Paris.
- RODIER J. (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.
- RUDZINSKI W., PLAZINSKI W. (2006). Kinetics of solute adsorption at solid/solution Interfaces: A theoretical development of the empirical Pseudo-First and Pseudo Second Order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport, *1 Phys. Chem. B*, 110, 16514-16525.

- SAAD R., BELKACEMI K., HAMOUDI S. (2007). Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *J. Colloid. Inter. Sci*, Vol.311, 375-381.
- SAAD R., HAMOUDI S., BELKACEMI K. (2008). Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-fonctionnalized mesoporous silicas. *J. Porous Mater*, Vol.15, p.315-323.
- SAHLI M.A.M., ANNOUAR S., MOUNTADAR M., SOUFIANE A., ELMIDAOUI A. (2008). Nitrate removal of brackish underground water by chemical adsorption and by electrodialysis, *Desalination*, Vol.227, 327-333.
- SAMATYA S., KABAY N., Ü. YUKSEL., ARDA M., YÜKSEL M. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins, *React. Funct. Polymers*, Vol.66, 1206-1214.
- SANTE CANADA (1992). Le nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada- Documentation à l'appui, Accessible à : [www.hcsc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc-pubs/rqepdoc-appui/nitrate.pdf](http://www.hcsc.gc.ca/ehp/dhm/catalogue/dpc-pubs/rqepdoc-appui/nitrate.pdf).
- SAPEK A. (1997). The effects of agriculture on water quality: A Polish perspective, *Baltic Basin Agriculture and Environment Series*, Ames: Center for Agricultural and Rural Development, Report 97, Vol.6, 1-22.
- SLASLI M. A. (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Mémoire de Doctorat Chimie-Physique. Université de Neuchâtel, France.
- SLEJKO E. L., Dekker M. (1985). *Adsorption technology; a step by step approach to process evaluation and application* , Ed M. Dekker, New York.
- SOARES M.I.M. (2000). Biological dénitrification of groundwater, *Water, Air Soil Poll*, Vol.123, 183-193.
- SORG T.J. (1986). The chemical removal of nitrates from drinking water using ferrous sulfate and pickle liquor, Master Thesis Chemistry, Nebraska : University of Nebraska.
- STOECKLI F., LAVANCHY A., HUGI-CLEARY D. (1999). Dubinin's theory : a versatile tool in adsorption science, in "Fundamentals of Adsorption FOA6". F. Meunier Ed, Elsevier Oxford, 75-80.
- SUN L.M., MEUNIER F. (2003). Adsorption aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*. J 2730, 1-16.
- SUZUKI M. (1991). *Adsorption engineering*. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company.

- TANNENBAUM S. R., GREEN L.C. (1985). Selected abstract on the role of dietary nitrate and nitrite in human carcinogenesis. International Cancer Research Data Bank Program, National Cancer Institute. Washington. DC.
- TARDAT-HENRY M., BEAUDRY J.P. (1984). Chimie des eaux, Ed. LE griffon d'argile INC, Canada.
- TILL B.A., WEATHERS L.J., ALVAREZ P.J.J. (1998). Fe(0) supported autotrophic dénitrification, Environ. Sci. Technol, Vol.32, 634-639.
- TRAVI Y. (1993). Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du Sénégal. Hydrogéologie et Hydrogéochemie du fluor dans les eaux souterraines. Sci. Geol., mémoire N° 95.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1991), National primary drinking water regulations; Final rule, In Federal Register Part II (40 CFR Parts 141, 142 and 143, January 1991), 3526-3597.
- VENKATESWARI R., GANESH R., DEENADAYALAN M., MAHENDER E., RAMACHANDRAN B., JANAKIRAMAN L. (2007). Transient methemoglobinemia in an infant. Clinic Brief, Vol.74, 1037-1038.
- VIGOURET J. (1985). Le potentiel Zeta et son application dans le traitement de l'eau potable, T.S.M, Vol.3, 91-95.
- WADHAWA P.N., MATVIYA M.T., KOVACIC L.S., FARMER W.R., PINKER. L.B. (1997). An activated carbon treated by carbondioxide for the stabilization of treated water pH and the control of aluminum in the treated water. Demande de brevet d'invention international publication N°1997/029045.
- WALKER R. (1990). Nitrates, nitrites and N-Nitroso-compounds: A review of the occurrence in food and diet and the toxicological implications. Food Add. Cont, Vol.7, 717-768.
- WANG D.X., SU M., YU Z., WANG X., ANDO M., SHINTANI T. (2005). Separation performance of a nanofiltration membrane influenced by species and concentration of ions. Desalination. N°2, 175, 219-225.
- WARNA J., TURUNEN I., SALMI T., MAUNULA T. (1994). Kinetics of nitrate reduction in monolith reactor. Chemical Engineering Science, Vol.49, N°24, 5763-5773.
- WEEBER W.J., VAN VLIET B.M. (1980). Fundamental concepts for application of activated carbon in water and waste water 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, 15-41.

- 
- WEHBE N. (2008). Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique. Mémoire de Doctorat Chimie. Université Claude Bernard Lyon 1, France.
  - WELHAM N.J., CHAPMAN P.G. (2000). Mechanical activation of coal. Fuel processing technology, Vol.68, 75-82.
  - 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, 327-38.
  - WU F., TSENG R., HU C. (2005). Microporous and mesoporous materials. Carbon, Vol.80, 95-106.
  - WU Y. (2006). Molecular Interactions in Facilitated Membrane Transport, Ph.D. Dissertation, Department of Chemical and Materials Engineering, University of Cincinnati, Ohio, 102-119.
  - YAPO O. B., MAMBO V., MELEDJE DJEDJESS E. J-C. (2009). Searching for parameters optimizing the biological denitrification of nitrate and ammonium rich well waters by private slow sand filtration reactors. European journal of scientific research. Vol.26, N°4, 565-576.
  - YUCEF L., OUKOUAK A., ACHOUR S. (2013). Dénitrification des eaux par adsorption sur charbon actif. 4<sup>th</sup> International Congress Water, Waste & Environment (EDE4), 18-20 December, Agadir, Morocco.
  - ZHANG Y., SONG X.L., HUANG S.T., GENG B.Y., CHANG C.H., SUNG I.Y. (2013). Adsorption of nitrate ions onto activated carbon prepared from rice husk by NaOH activation, Desalination and Water Treatment, 1-7.
  - ZHU ZL. (2000). Loss of fertilizer N from plants. Soil system and the strategies and Techniques for its reduction. Soil Environ, Vol.9, 1. 6.
  - ZINE B. (2010). La remontée des eaux souterraines en surface, mécanisme et l'impact sur l'environnement (cas d'Oued Souf). Mémoire de Magister Hydraulique. Université El Hadj Lakhdar, Batna.