

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB - BLIDA 1 -**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



**MEMOIRE**

**Pour l'Obtention du Diplôme de Master en**

**Génie des Procédés**

**Option: Procédés des Traitements des Effluents  
et Protection de l'Environnement**

**THEME**

**ETUDE DE L'ELIMINATION DES NITRATES EN  
SOLUTIONS AQUEUSES PAR Mg-Al-HDL.  
APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX DE FORAGE  
DE LA COMMUNE D'EL ASNAM (BOUIRA)**

Présenté par :

Melle. ARKAM Lamia

Promoteur :

Dr. LAZHAR Mouloud

Co-Promoteur :

Melle. CHAOUA Malika

**Blida, Septembre 2015**

# DEDICACE

A la mémoire de mon défunt père et mes grands parents.

A ma très chère maman, à qui je dois toute ma réussite, tu as toujours été présente pour moi et j'espère que tu le seras encore longtemps, mille mercis.

A mon très cher frère et à mes deux adorables sœurs, je vous souhaite à tout les trois un avenir brillant et une vie heureuse. A la belle famille de ma sœur Zahra.

A toute ma famille et tout particulièrement ma grand-mère Dahbia.

A tous mes amis qui m'ont soutenu durant les durs moments et à qui je dois beaucoup, merci.

# REMERCIEMENT

*Louange à Dieu Tout Puissant qui m'a accordé force et volonté pour aboutir à terminer mon mémoire.*

*Je remercie tout particulièrement docteur LAZHAR M., mon promoteur et initiateur de ce projet, pour ses observations pertinentes, pour son soutien moral et la confiance qu'il m'a accordé tout au long de cette année.*

*Je remercie également ma co-promoteur madame CHAOUA M. ingénier principale en ressources hydrauliques qui m'a suivi au niveau du laboratoire chimie des eaux de l'ANRH-Soumaa pour son suivi, et les conseils prodigués durant la réalisation de ce travail, sans oublier le personnel de l'Agence qui m'ont accueilli et soutenu durant toute cette période du stage.*

*Je souhaiterai remercier les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs.*

*Je remercie tous mes enseignants du primaire à l'université, et toute personne ayant contribué à enrichir mon savoir*

*Tous nos remerciements au personnel du laboratoire d'adsorption du département de chimie industrielle qui ont été très collaboratifs avec moi.*

## RESUME

Le présent travail est une contribution à l'étude de l'élimination des nitrates en solution aqueuse, par adsorption sur le charbon actif granulé (CAG) et les hydroxydes double lamellaires (Mg-Al-HDL). L'influence de certains paramètres réactionnels sur l'élimination des nitrates notamment (la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et le temps d'agitation) ont été examinés. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que les rendements d'éliminations des nitrates augmentent dans le même sens que la masse de l'adsorbant introduite. Un temps de contact de 80 et 140 minutes sont suffisants pour atteindre un état d'équilibre adsorbant-adsorbant et les rendements d'éliminations maximaux sont de 82% pour CAG et 74% pour le Mg-Al-HDL. De plus, les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales, en fonction du pH de la solution, sont bien décrites avec le modèle du deuxième ordre. Par contre, le modèle de diffusion intraparticulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité des résultats expérimentaux. Les résultats montrent également que l'équilibre d'élimination sur CAG peut être représenté par le modèle de Freundlich. Alors que, ce dernier modèle ne décrit pas correctement les résultats lorsque Mg-Al-HDL est utilisé. Mg-Al-HDL a été appliqué pour l'élimination des nitrates contenus dans les eaux en provenance du forage de la région d'El Asnam (Bouira).

**Mots Clés :** Nitrate, Adsorption, Charbon Actif Granulé, Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).

## ABSTRACT

The present work is undertaken in order to eliminate nitrates in aqueous solution by adsorption on granular activated Carbon (GAC) and Lamellar Double Hydroxides (Mg-Al-LDH). The influence of certain reactional parameters on the remove of nitrates especially (sorbent weight, solution pH and agitation time) was examined.

The obtained experimental results have shown that removal yields of nitrates increase in the same mumber as the mass of the introduced sorbent. A contact times of 80min and 180min were sufficient to reach an equilibrium sorbent-sorbate and the removal yields are 82% for GAC and 74% for Mg-Al-LDH. Moreover, results show that the kinetic data according to pH variation are well described with the model of second order and that the intraparticular model do not show a good fit with all experimental data. The adsorbent (Mg-Al-LDH) has been applied for the removal the nitrates contained in water from drilling of El Asnam (Bouira).

**Key words:** Nitrates, Adsorption, Granular Activated Carbon, Lamellar Double Hydroxide (LDH).

## ملخص

هذا العمل هو مساهمة لدراسة إزالة النترات في محلول مائي عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط الحبيبي وهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات (Mg-Al-LDH). تأثير بعض العوامل المتفاعلة بما في ذلك إزالة النترات (كتلة الممتص، ودرجة الحموضة المحلول والوقت التحريك) قد تم فحصها. النتائج التجريبية المتحصل عليها أثبتت بأن مردودية إزالة النترات تزداد في نفس اتجاه كتلة الممتص المستعمل، وقت الاتصال عند 80 و 140 د كافية لتحقيق التوازن الماص- الممتص و المردودية القصوى لإزالة النترات كانت 82% للكربون المنشط الحبيبي و 74% للهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات Mg-Al-LDH. بالإضافة إلى ذلك، تظهر النتائج الكلية أن البيانات الحركية التجريبية، اعتمادا على درجة حموضة المحلول موصوفة بشكل جيد مع نموذج الدرجة الثانية، بعكس نموذج الانتشار داخل الجسيمات فهو لا يسمح بإعطاء نهج جيد لجميع النتائج التجريبية، تظهر النتائج أيضا أن مرحلة التوازن على الكربون المنشط الحبيبي يمكن أن يمثلها نموذج فروندليتش، في حين أن هذا النموذج لم يوضح النتائج بشكل صحيح عند استخدام Mg-Al-LDH تم تطبيق Mg-Al-LDH لإزالة النترات من المياه الجوفية في منطقة الأضنام لولاية البويرة.

**الكلمات الرمزية:** النترات، الامتزاز، الكربون المنشط الحبيبي، هيدروكسيد مزدوج الرقائق (LDH).

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....	4
I.1. Nitrates .....	5
I.1.1. Généralités .....	5
I.1.2. Les caractéristiques physico-chimiques du nitrate .....	5
I.1.3. Domaines d'utilisation des nitrates.....	6
I.1.4. Origines des nitrates dans l'eau .....	7
I.1.5. Les effets des nitrates .....	7
I.1.6. Réglementation sur la potabilité de l'eau .....	9
I.1.7. Elimination du nitrate en milieu aqueux.....	9
I.2. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) .....	13
I.2.1. Généralité.....	13
I.2.2. Structure des Hydroxydes Lamellaires doubles .....	13
I.2.3. Méthode de synthèse .....	14
I.2.4. Applications.....	16
I.3. Elimination des nitrates dans les eaux.....	19
I.4. Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption .....	21
I.4.1. Modélisation des isothermes .....	21
I.4.2. Modélisation des cinétiques .....	22
CHAPITRE II. MATERIELS ET METHODES .....	23
II.1. Produits et appareils.....	24
II.1.1. Produits chimiques .....	24
II.1.2. Appareillage .....	25
II.2. Procédure de préparation de l'Hydroxyde Double Lamellaires (Mg-Al-HDL) .....	25
Protocole expérimental .....	25
II.3. Préparation des solutions .....	26
II.4. Méthode de dosage .....	26

II.5. Etude de l'élimination par adsorption en système discontinu .....	27
Protocole expérimental .....	27
CHAPITRE III.RESULTATS ET DISCUSSION .....	29
III.1. Résultats de l'élimination des nitrates en solution aqueuse par CAG et Mg-Al-HDL .....	30
III.1.1. Effet de rapport solide l'liquide .....	30
III.1.2. Etude cinétique.....	31
III.4.Modélisation des isothermes .....	38
III.5. Application au traitement des eaux du forage de la commune de « El Asnam» wilaya de Bouira.....	40
III.5.1. Caractéristiques physico-chimique de l'eau du fourrage de « El Asnam » .....	40
III.5.2. Elimination des nitrates en eau forage de « El Asnam» .....	40
CONCLUSION GENERALE .....	42
ANNEXES .....	44
ANNEXE A.....	45
ANNEXE B .....	48
ANNEXE C .....	50
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	52

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1: Les produits chimiques utilisés.....	24
Tableau II.2 Liste des appareils utilisés .....	25
Tableau II.3: Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'élimination des ions de nitrates .....	28
Tableau III.1 : Constates cinétiques d'élimination des nitrations par CAG et Mg-Al-HDL pour le modèle du deuxième ordre .....	34
Tableau III.2 : Résultats de la cinétique d'élimination des nitrates par CAG et Mg-Al-HDL par l'emploi du modèle de diffusion .....	37
Tableau III.3 : Paramètres du modèle de Freundlich .....	39
Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du forage de la région El Asnam .....	40
Tableau III.5 : Valeurs des paramètres réactionnels pris dans l'élimination des nitrates .....	41

# LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Le faciès chimique de l'ion nitrate [08] .....	6
Figure I.2 : Les différents types d'adsorbants utilisés en adsorption des ions nitrate [22].....	12
Figure I.3 : Représentation schématique d'une phase de type hydrotalcite [32]. .....	14
Figure I.4 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [33] .....	15
Figure II.1 : Courbe d'étalonnage des nitrates .....	26
Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé .....	27
Figure III.1 : Effet de la masse des adsorbants (CAG et Mg-Al-HDL) sur les rendements d'élimination des nitrates. ....	30
Figure III.2 : Cinétique d'élimination des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL en fonction du temps d'agitation à différentes pH, $C_0=40$ mg/L et $T=25^\circ\text{C}$ . A : CAG ; B : Mg-Al-HDL....	32
Figure III.3 : Modélisation des cinétiques d'élimination des nitrates sur Mg-Al-HDL et CAG par l'emploi du modèle de deuxième ordre. A : Mg-Al-HDL, B : CAG .....	34
Figure III.4 : Modélisation des cinétiques d'élimination des nitrates sur Mg-Al-HDL et CAG par l'emploi du modèle de deuxième ordre A : CAG ; B : Mg-Al-HDL.....	36
Figure III.5 : Isothermes d'adsorption des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL à $T=25^\circ\text{C}$ pH=6 et $C_0=40\text{mg/L}$ .....	38
Figure III.6 : Modélisation des isothermes expérimentales d'adsorption des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL.....	39
Figure III.7 Rendement d'élimination des nitrates de l'eau du forage de El-Asnam par HDL et CAG .....	41

# **INTRODUCTION GENERALE**

Aujourd'hui plus que jamais, la protection de la santé et le respect de l'environnement font parti des préoccupations de l'homme qui est confronté chaque jour à de nouveaux dangers. L'une de ses inquiétudes vient des nitrates, il ne s'agit pas d'un produit nouveau mais depuis les années quarante on insiste sur ses dangers supposés et sa présence dans l'environnement ne cesse de croître.

L'intensification inconsidérée des activités agricoles a eu pour résultat la pollution des eaux par les engrais et autres produits chimiques. Les nitrates dégradent le milieu naturel et menacent la santé humaine. Si la pollution des nappes est essentiellement liée aux pollutions diffuses d'origine agricole, celle des cours d'eau subit les effets conjugués de pollutions ponctuelles (industrielle et domestique) et du ruissellement de pollutions agricoles. Les nitrates sont issus d'excès d'azote dans un compartiment du cycle de cet élément, et lorsqu'ils ne sont pas éliminés ou assimilés par la biomasse terrestre, ils conduisent à une dégradation du milieu naturel, il faut donc les éliminer [01].

La pollution des eaux par les nitrates présente un double risque. Ingérés en grande quantité, 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.

En Algérie, les pratiques de fertilisation intense des sols dans certaines plaines agricoles et les rejets d'effluents industriels et domestiques ont augmenté la teneur en nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années [02].

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des nitrates à partir des eaux contaminées comme la dénitrification biologique, c'est un procédé complexe à mettre en œuvre et est pratiquement long [03]. Les procédés physico-chimiques tels que les procédés membranaires, comme l'osmose inverse et l'électrodialyse, l'échange d'ions et l'électrolyse possèdent certains inconvénients comme l'élimination incomplète, la nécessité d'une forte énergie ou dose élevée ou couteuse du réactif [04]. Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu couteux.

Dans ce travail de mémoire, l'objectif principal réside dans les tests de l'efficacité de Mg-Al-HDL dans l'élimination par adsorption des nitrates en solution aqueuse. L'effet des paramètres réactionnels tels que (la masse de l'adsorbant, pH de la solution et le temps d'agitation) ont été étudiés. Par la suite, Mg-Al-HDL a été appliqué pour l'élimination des nitrates contenus dans les eaux en provenant du forage de la région d'El Asnam (Bouira).

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

Dans le chapitre I, sont présentés une synthèse bibliographie traitant : les nitrates, les hydroxydes doubles lamellaires et les différents travaux effectués dans le domaine de l'élimination des nitrates. De même que, les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre II, présente le protocole de préparation de Mg-Al-HDL. Par la suite des procédures expérimentales utilisées pour l'étude de l'élimination des nitrates en système discontinu sont présentés.

Le chapitre III, est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de Mg-Al-HDL aux tests de l'élimination des nitrates en solution aqueuse.

Enfin, une conclusion de l'étude est proposée.

**CHAPITRE I**  
**SYTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Nitrates

### I.1.1. Généralités

Les nitrates représentent la forme azotée souvent la plus présente dans les eaux naturelles, et constituent la composante principale de l'azote inorganique ( $N_{\text{Inorganique}}$ ) ou minéral ( $N_{\text{Minéral}}$ ), lui-même inclus majoritairement dans l'azote global (NGL) ou azote total (NT) avec une autre composante, l'azote organique ( $N_{\text{Organique}}$ ) [05]. 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.1.2. 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  $NO_3^-$ . Sa masse moléculaire est de 62g/mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté  $N - NO_3$ . Ainsi un gramme d'ion  $NO_3^-$  correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique. Selon Labchir [06], le pH, l'aération, l'humidité, la température, le potentiel d'oxydoréduction, le rapport Carbone/Nitrate (C/N) et la concentration en ammonium ( $NH_4^+$ ) 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 [07] :

- ✓ 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 1m 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. [08], la figure I.1 présente les aspects chimiques d'ion nitrate ( $NO_3$ ).

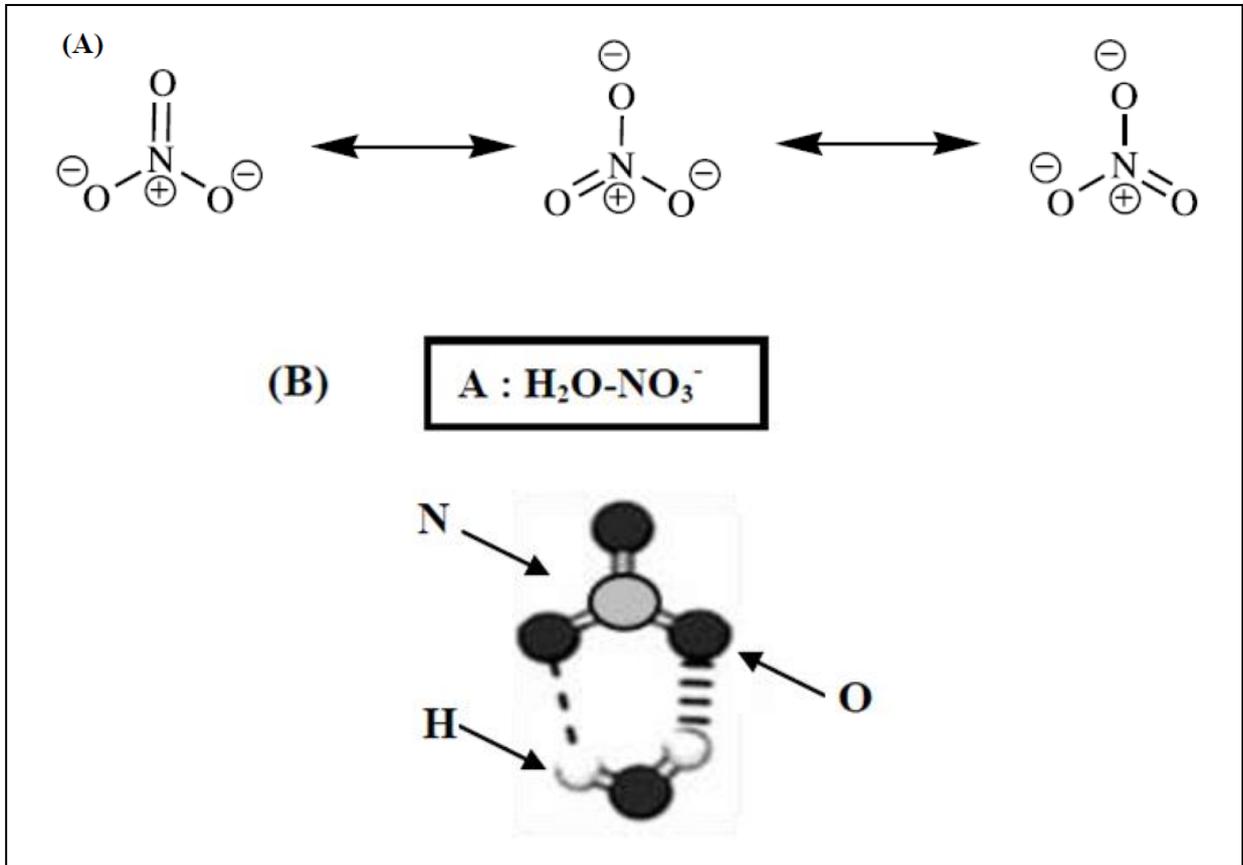


Figure I.1: Le faciès chimique de l'ion nitrate [08]

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

(B) : Structure chimique du complexe nitrate/eau

### I.1.3. 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 [08].

### I.1.4. Origines des nitrates dans l'eau

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 [09].

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 [10].

La source anthropique majeure des nitrates qui perturbe le cycle de l'azote, est attribuable aux activités humaines. 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 [11].

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.

### I.1.5. Les effets des nitrates

La présence des ions nitrate dans les eaux engendre deux principaux impacts [12]:

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

### **I.5.1.1. Effet environnemental : phénomène d'eutrophisation**

Le phénomène d'eutrophisation est marqué par une prolifération des plantes aquatiques, et plus particulièrement, des algues. Les stocks d'oxygène n'étant généralement pas renouvelé dans ces masses d'eau, on aboutit rapidement à son épuisement, puis à la mort d'organismes aquatiques. Plus on évolue vers les couches d'eau inférieures, moins on a d'échange avec l'atmosphère. En fait, l'eutrophisation n'est que la première étape dans le processus de dégénérescence de ces milieux aquatiques. Elle est directement suivie par la dystrophisation qui marque le début de la mort des organismes et animaux aérobies et de la production de gaz comme le méthane et le CO<sub>2</sub>. La dernière étape de ce processus porte le nom de zone morte. À ce stade, la teneur en oxygène dissout est très faible. Les organismes aérobies (poissons et certaines bactéries), ont finis de disparaître, seule foisonnent les algues bleues ou cyanobactéries [13].

Diverses espèces d'algues comme les diatomées les chrysophytes, les cyanobactéries, les flagellés et les dinoflagellés peuvent amener une nuisance par la prolifération et la production de toxines nocives pour d'autres organismes [14] et pour la santé humaine également.

### **I.5.1.2. Effet sanitaire**

Les ions de nitrate, sous fortes concentrations, sont nocifs pour la santé humaine, du fait qu'ils sont transformés en nitrites par la microflore digestive, notamment celle de la bouche. La présence des nitrites dans l'organisme interfère avec le transport de l'oxygène par le sang. Les nitrites ont la capacité d'oxyder l'hémoglobine sanguine en méthémoglobine qui, sous cette forme, est incapable de transporter l'oxygène, ce qui entraîne une insuffisance respiratoire surtout visible chez les nourrissons (syndrome du bébé bleu) [15], tandis que les adultes ne sont pas affectés, parce qu'ils disposent déjà d'une enzyme capable de détruire la méthémoglobine : la méthémoglobine reductase.

Le pouvoir cancérigène des nitrites est lié à leur transformation en nitrosamine qui a un pouvoir cancérigène indiscutable, cette transformation se déroule dans l'estomac du consommateur, d'où les risques de cancer de l'estomac [16].

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 [08].

### **I.1.6. Réglementation sur la potabilité de l'eau**

La contamination des eaux souterraines et de surface par les ions nitrate est en augmentation dans plusieurs régions du monde. Le nitrate est un polluant commun des eaux souterraines et de surface présentant un risque potentiel pour la santé publique à des concentrations élevées d'où les normes de qualité de l'eau potable sont très rigoureuses ainsi la valeur maximale admissible en nitrates dans les eaux de consommation a été fixée à 50 mg/L, mesuré simultanément avec le nitrite, par l'ensemble des normes internationales (OMS, Européenne, Française et Algérienne) (soit 11,3 mg  $NO_3^-$  – N/L mesuré séparément du nitrite) sauf les normes américaines et même canadiennes qui fixent 45 mg/l (soit 10mg/L de nitrate et 3.2mg/L de nitrite mesurés séparément) comme valeur maximale admissible avec un niveau recommandé de 25mg  $NO_3^-$  /L [17].

### **I.1.7. Elimination du nitrate en milieu aqueux**

Actuellement, plusieurs technologies de dénitrifications des eaux sont disponibles. L'utilisation d'une méthode plutôt qu'une autre peut dépendre de plusieurs facteurs, tels que : le coût de traitement, la facilité de reproduction, la valeur ajoutée et le mode d'utilisation de l'eau obtenue et l'apparition ou non de produits secondaires nocifs. Toutes ces méthodes peuvent être réparties en trois groupes que sont :

- ✓ Les méthodes biologiques.
- ✓ Les méthodes physico-chimiques.

#### **I.1.7.1. Méthodes biologiques**

C'est la technologie la plus pratiquée dans les stations industrielles de traitement d'eau.

##### **I.1.7.1.1. Dénitrification hétérotrophe**

La dénitrification hétérotrophe reste la réaction la plus utilisée parmi les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle [18]. Elle est un processus respiratoire au cours duquel, en anaérobiose, des bactéries spécifiques utilisent les ions nitrate ou nitrite comme accepteurs finaux d'électrons, ce qui entraîne la réduction de ces composés solubles dans l'eau en nitrogène volatile. Dans la dénitrification hétérotrophique, des composés carbonés organiques peuvent être utilisés par les bactéries dénitrifiantes comme sources de carbone et d'électrons.

### **I.1.7.1.2. Dénitrification autotrophe**

Les bactéries du genre *Paracoccus*, *Thiobacillus*, *Thiosphaera* ainsi que d'autres peuvent réaliser la dénitrification autotrophe en utilisant l'hydrogène et divers composés soufrés réduits ( $S^0$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $S_4O_2^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$  ...) comme source d'énergie et le dioxyde de carbone ou les bicarbonates comme sources de carbone [19].

### **I.1.7.2. Méthodes physico-chimiques**

#### **I.1.7.2.1. Méthodes chimiques**

Il est relativement facile de réduire les ions nitrate en ammoniac, mais le plus difficile, est d'arrêter cette réduction au stade de nitrogène moléculaire ( $N_2$ ). Plusieurs métaux, tels que le magnésium, le manganèse, le zinc, le chromium, le fer, le cadmium, l'étain, l'aluminium, et le plomb, peuvent réduire les ions nitrate [20]. Le principal inconvénient de la réduction chimique des ions nitrate est la production d'ammoniaque qui doit être enlevée par un traitement en aval [20].

#### **I.1.7.2.2. Osmose inverse**

L'osmose inverse est une technologie membranaire largement appliquée dans la désalinisation des eaux, la production d'eau potable et, très récemment, dans le traitement des eaux usées industrielles [21]. Le traitement est réalisé dans un système où l'eau brute s'écoule le long de la membrane de l'osmose inverse. L'eau traitée ou perméat, accompagnée d'une faible quantité d'ions nitrate et d'autres sels dissouts, passent à travers la membrane, tandis que le concentré de nitrate est retenu et évacué séparément.

#### **I.1.7.2.3. Echange d'ion**

Le procédé par échange d'ions nécessite le passage d'une eau nitratée à travers un lit de résines, comprenant des particules solides ou matrice, sur lesquelles sont fixées des groupements anioniques de bases fortes. Les contre-ions de ces groupements anioniques (ions chlorures ou bicarbonates) sont échangés aux ions nitrate en solution, jusqu'à saturation de la résine. La résine saturée est ensuite régénérée par passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium ou de bicarbonate de sodium. La dénitrification des eaux riches en sulfates est difficile, car le plus souvent, les résines ont plus d'affinité envers ces derniers [19].

### **I.1.7.2.4. Electrodialyse**

En électrodialyse, les ions sont transportés à travers des membranes depuis une solution peu concentrée, à une solution concentrée, par l'application d'un courant électrique direct. L'électrodialyse traite l'eau en enlevant sélectivement les ions indésirables à travers une membrane semi-perméable [22].

### **I.1.7.2.5. Nanofiltration**

La nanofiltration a déjà eu à montrer son efficacité dans l'enlèvement d'une grande variété de composants indésirables dans l'eau [23]. Son mécanisme de séparation combine un effet de tamisage, les différences de diffusivité et de solubilité des solutés, et les interactions électrostatiques entre les groupements superficiels des membranes et les ions [23].

### **I.1.7.2.6. Adsorption**

L'adsorption, en général, est un procédé qui permet de collecter des substances solubles dans une solution vers une interface solide adaptée. L'adsorption d'un soluté par un solide est basée sur des forces agissant entre l'adsorbant et le soluté. Ces forces peuvent être classées parmi les interactions de Van Der Waals, Coulomb et acide-base de Lewis [22]. Dans le passé, l'adsorption n'avait pas été intensément utilisée dans la purification de l'eau.

Il y a eu beaucoup d'études sur l'adsorption des ions nitrate en solution aqueuse sur différents adsorbants. Elles ont été réalisées par des chercheurs comme, (Bhatnagar, et al. [23] ; Tien, et al. [24]; Ohe, et al. [25]; Mizuta, et al. [26]; Rezaee, et al. [27]...).

Les principaux adsorbants utilisés pour l'élimination des nitrates (figure I.2).

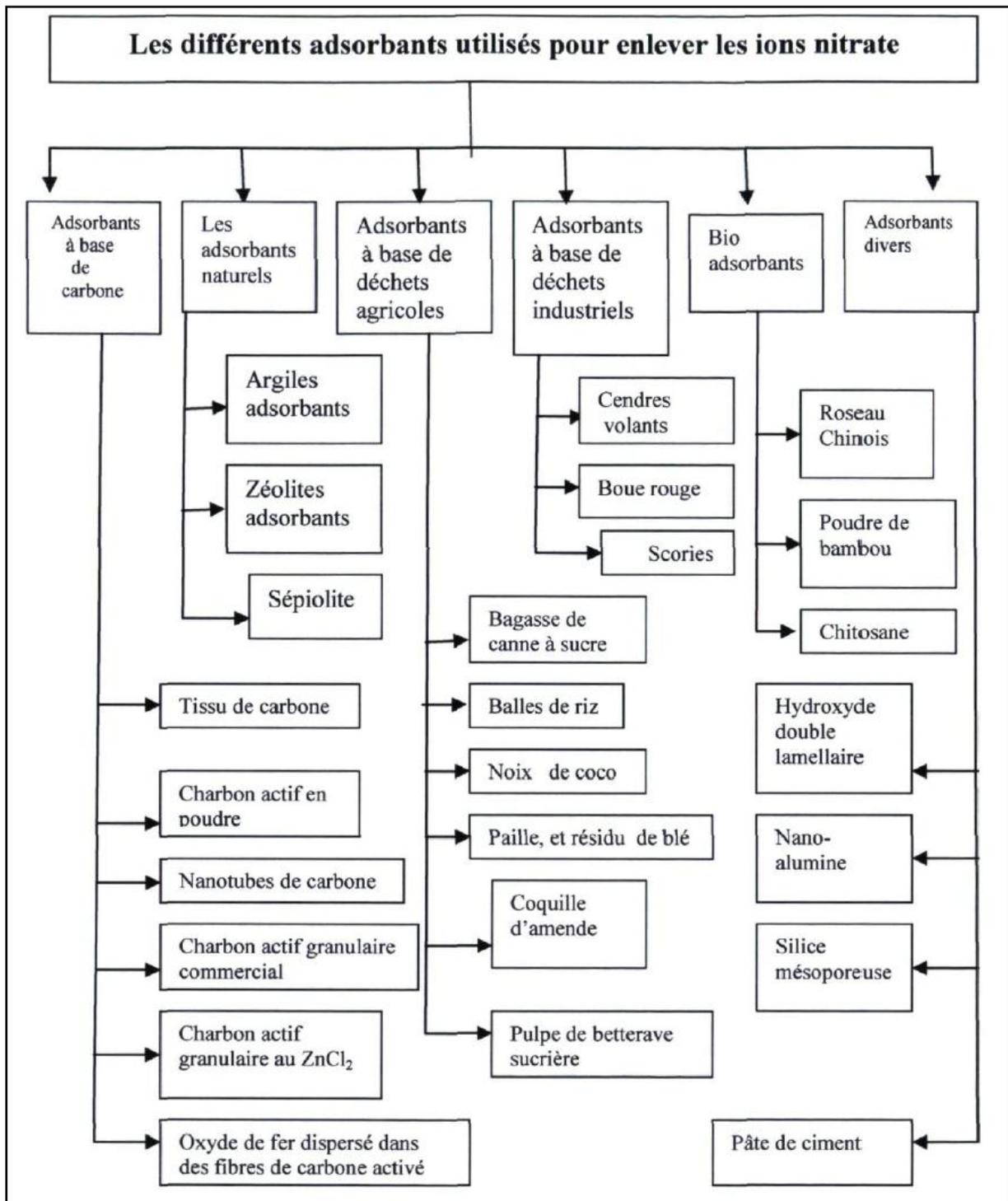


Figure I.2 : Les différents types d'adsorbants utilisés en adsorption des ions nitrate [22]

Dans notre étude nous nous intéressons principalement à deux adsorbants à savoir les Hydroxydes double lamellaire (HDL) et le charbon actif granulaire commercial (CAG).

## I.2. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

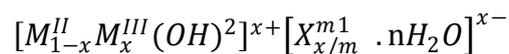
### I.2.1. Généralité

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans, cette charge étant compensée par des "contre-ions" placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (montmorillonites, saponites, etc.), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite), ou aux micas (muscovite, biotite), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, ces minéraux sont aussi appelés argiles anioniques. On peut citer quelques polytypes minéraux: Hydrotalcite (à base Mg-Al), Pyroaurite (à base Mg-Fe), Stichtite (à base Mg-Cr), Takovite (à base Ni-Al),... [28]

Les phases HDL sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDL à base de fer ferreux et fer ferrique, "les rouilles vertes", dans certains sols hydromorphes [29] Contrairement aux argiles cationiques, les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités en catalyse, les phases HDL peuvent aussi être utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes [30] et sont utilisées en traitement des eaux, tout comme dans notre cas où on va profiter des propriétés d'échanges pour utiliser le HDL comme adsorbant de nitrate dans l'eau, en pharmacie ou encore en biochimie.

### I.2.2. Structure des Hydroxydes doubles Lamellaires

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires notés HDL constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucite  $Mg(OH)_2$ , dans lesquels une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, créant ainsi un excédent de charge positive compensé par l'intermédiaire d'anions hydratés qui viennent se loger entre les feuillets. La formule générale des HDL est la suivante [31]:



où  $M^{II}$  et  $M^{III}$  désignent les cations di et trivalents, et  $X^{m-}$  l'anion intercalé. La structure des phases HDL est constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet  $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(OH)_2]^{x+}$  et l'interfeuillet  $[X_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$ .

Les feuillets sont composés de cations divalents et trivalents distribués de façon aléatoire dans des octaèdres  $M(OH)_6$  liés par les arêtes (figure I.3)

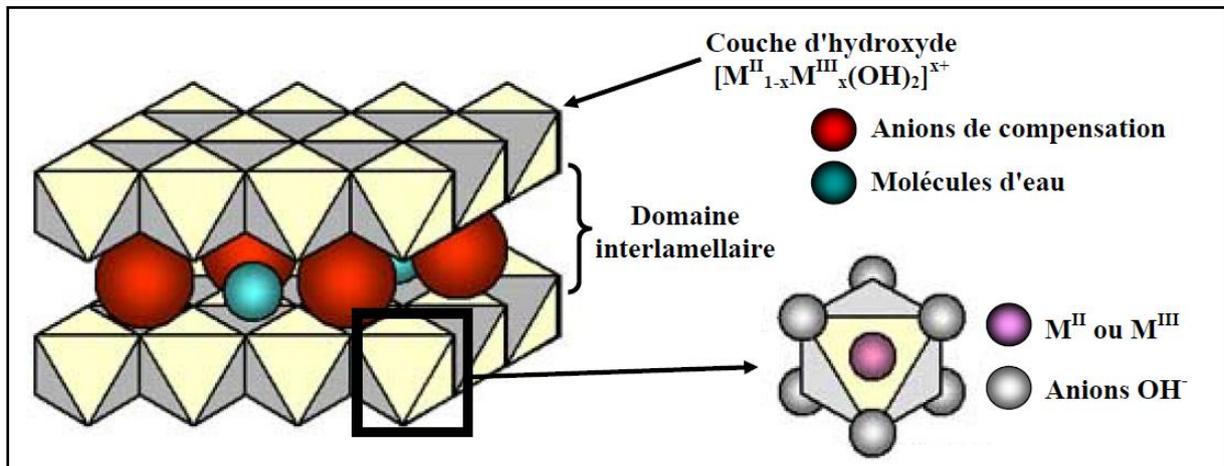


Figure I.3 : Représentation schématique d'une phase de type hydrotalcite [32].

### I.2.3. Méthode de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Il existe plusieurs voies de synthèses dites directes ou indirectes [28] mais trois sont les plus utilisées ((Figure I.4), à savoir la reconstruction, l'échange et la co-précipitation cette dernière sera détaillée ici puisque c'est la méthode qu'on avait utilisé dans la préparation de notre HDL.

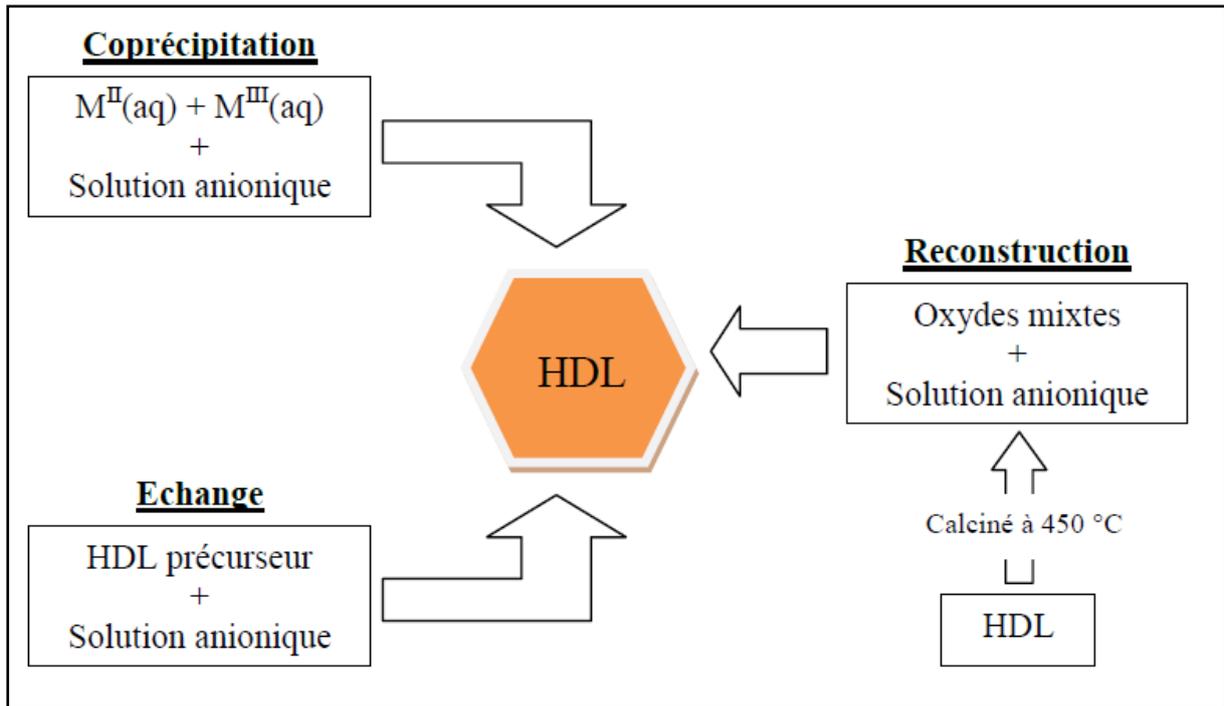


Figure I.4 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [33]

### I.2.3.1. Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation [33].

#### I.2.3.1.1. Co-précipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée [33].

### **I.2.3.1.2. Co-précipitation à forte sursaturation**

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples [33].

### **I.2.4. Applications**

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [33].

#### **1.2.4.1. Applications en catalyse.**

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m<sup>2</sup>/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.) [22].

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH<sub>3</sub>, la déshydrogénation oxydante du n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [22].

### 1.2.4.2. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC). Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [30].

Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [30]. Plusieurs travaux et études existent dans la littérature où les propriétés de piégeage ont été largement exploitées et ce dans le cas d'oxoanions ( $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $CrO_4^{2-}$ , etc.) et même d'anions monovalent ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) [34-35].

Goswamee *et al.* [36] ont étudié le piégeage de  $Cr_2O_7^{2-}$  par plusieurs minéraux de la famille des HDL ( $Ni^{II}/Al^{III}$ ,  $Mg^{II}/Al^{III}$ ,  $Zn^{II}/Cr^{III}$ ). Cette étude a montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions ainsi les  $Mg^{II}/Al^{III}$  présentent de meilleurs capacités de sorption que  $Ni^{II}/Al^{III}$  ou  $Mg^{II}/Cr^{III}$  et que la capacité d'adsorption augmente lorsque la densité de charge augmente.

Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis [37] a étudié la capture de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sur des HDL carbonatés  $Mg^{II}/Al^{III}$  calcinés et non calcinés et a montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc.

En modifiant les propriétés de l'interfoliaire (hydrophobicité, accessibilité etc.), des molécules non chargées ont également pu être piégées. Par exemple, le trichloréthylène et le tetrachloroéthylène ont pu être capturés par des HDL  $Mg^{II}/Al^{III}$  initialement intercalés par du dodecylsulfate. Zhao *et al.* [38] ont alors montré que la capacité de sorption augmente lorsque que le ratio  $Mg/Al$  diminue. Ainsi, lorsque la densité de charge du feuillet est plus faible, la géométrie, et donc les propriétés résultantes du DDS sont optimums pour la capture de ces molécules.

### 1.2.4.3. Applications dans le domaine médical

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leur propriété de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [39].

Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stoechiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [40]. La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction.

Enfin certains HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL [41].

### 1.2.4.4. Autres applications

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'HDL. L'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence.

L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement). Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ )-acétate de polyvinyle alcool qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposite [22].

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type HDL [22].

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluronate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [22].

### I.3. Elimination des nitrates dans les eaux

Nous nous donnerons dans ce qui suit une synthèse bibliographique sur différentes travaux réalisés dans le domaine de l'élimination des nitrates dans les eaux.

Les travaux de Mishra et Patel [42], 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 a un effet plus élevé sur le charbon de paille de moutarde que sur le charbon de paille de blé.

Bhatnagar et al. [23], 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 ( $ZnCl_2$ ), 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, [43]).

Demiral et Gunduzoglu [44], ont montré que les nitrates (100 mg/l) en solutions aqueuses, peuvent être éliminés avec efficacité par adsorption sur charbon actif (0,1 g/l) d'origine végétale traité en présence de  $ZnCl_2$  et d'une surface spécifique arrivant jusqu'à 1826 mg/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 a 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 a été obtenu à pH 3 [44].

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 [44].

Rezaee et al [27], 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 [45], 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 [46], 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 [47], 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 %) a été obtenu après 120 minutes d'agitation.

Dans un autre travail, ABDYOU Dioum [22], a utilisé deux matériaux adsorbants à base des organosilicate microporeux greffé et condensé type SBA-15 dans l'élimination des nitrates par adsorption en solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montré que les capacités d'adsorption à la température de 5°C sont presque les mêmes pour les deux adsorbants (55,75 mg/g pour le matériau greffé et 55,5 mg/g pour les matériaux condensés).

Quand aux travaux réalisés par Socias-Viciano et al. [48] utilisant des argiles anioniques de type Hydrotalcites calcinées comme adsorbant présentent des capacités d'adsorption allant de 1854 à 2616 mg/g en présence de 2 g/L d'adsorbant dans une solution très chargée en ions nitrate, environ  $105 \times 10^3$  mg/L .

Les travaux de Hosni et Srasra [49], sur les argiles anioniques de forme  $M^{II}-Al-CO_3$ -HDL, ont montré que le Mg-Al-HDL calciné à 500°C d'un ratio Mg/Al=3, et une concentration initiale de nitrates de 200 mg/L avec un temps de contact de 4 heures dans un pH basique égale 8.5, les résultats obtenus étaient 45.47 mg/g.

## I.4. Modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption

### I.4.1. Modélisation des isothermes

Plusieurs modèles empiriques ont été développés pour décrire les isothermes expérimentales. Nous nous intéressant aux deux modèles classiques à savoir : le modèle de Freundlich et celui de Langmuir.

- **Modèle de Langmuir**

L'équation de Langmuir s'exprime comme suit

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq I.1})$$

Où « b » est la constante de Langmuir, «  $Q_e$  » la capacité d'adsorption maximal en (mg/g) et  $C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre en (mg/L).

- **Modèle Freundlich**

Le Modèle empirique peut aussi être appliqué en considérant une adsorption non idéale sur des surfaces hétérogènes comme dans le cas d'une adsorption à couches multiples. Ce qui est exprimé par cette équation de Freundlich :

$$Q_e = k_f C_e^{l/n} \quad (\text{Eq I.2})$$

Où  $n$  et  $k_f$  sont les constantes de Freundlich et  $C_e$  : la concentration résiduelle à l'équilibre en (mg/L).

### 1.4.2. Modélisation des cinétiques

#### 1.4.2.1. Modèle de pseudo second ordre

Développé par Ho. Y.S. et MCKAY. G. en 1998 [50] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (\text{Eq I.3})$$

$Q_e$  (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre.

$Q_t$  (mg /g) : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant  $t$ .

$K_2$  (L/mg.temps) : constante de vitesse.

#### 1.4.2.2. Modèle de diffusion intra-particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Weber et al. [52] ont montré que la quantité adsorbée du soluté varie en fonction de la racine carrée de selon la relation suivante :

$$Q_t = K_d \cdot t^{1/2} \quad (\text{Eq I.4})$$

Où :

$k_d$  est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, Ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant.

**CHAPITRE II**  
**MATERIELS ET METHODES**

## II.1. Produits et appareils

Comme dans tout traitement physico-chimique, on a besoin d'un ensemble de produits et d'appareils afin de mener à bien l'opération, dans notre travail, nous avons eu besoin d'une panoplie de matières premières, réactifs et appareils qu'on citera dans cette section.

### II.1.1. Produits chimiques

Le tableau II.1 récapitule la liste de tous les produits utilisés dans notre travail.

Tableau II.1: Les produits chimiques utilisés

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Marque
Acétate de sodium	$\text{NaCOO-CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99-101,1	Panreac
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99,5	Labosi
Acide chlorhydrique	$\text{HCl}$	36,5-38	Panreac
Acide sulfanilique	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	99,5	Analar
Acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	96	Panreac
Béta-Naphtylamine	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	99	Panreac,
Carbonate de sodium	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	99-101	Sigma-aldrich
Charbon actif granulé commercial	C	-	Panreac
Chlorure d'aluminium	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,5	Merck
Chlorure de magnésium	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Prolabo
E.D.T.A	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98	Fluka
Hydrazine	$\text{NaOH}$	98	Panreac
Hydroxyde de sodium	$\text{KNO}_3$	98	Labosi
Nitrate de potassium	$\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{- H}_2\text{SO}_4\text{KNO}$	99	Analak
Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99	Riedel-de haen ag Seelze- hannover

### II.1.2. Appareillage

Nous avons eu recours à un ensemble d'appareils cités dans le tableau II.2.

Tableau II.2 Liste des appareils utilisés

Appareils	Marque	Modèle
Centrifugeuse	JP Selecta	Mixtasel
Etuve de laboratoire	Memmert	MLW WS 100
Spectrophotomètre UV-V	Hach USA	CR 2000 Spectrometer
Four à moufle	Heraeus Instruments	M 110

## II.2. Procédure de préparation de l'Hydroxyde Double Lamellaires (Mg-Al-HDL)

### Protocole expérimental

Le solide Mg-Al-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant (pH  $\approx$ 10) [51] qui consiste à mélanger deux solutions :

- ✓ Une solution (A) : contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent M(II) ( $\text{NO}_3$ ).6H<sub>2</sub>O (M=Mg) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent : M(III) ( $\text{Cl}_3$ ).6H<sub>2</sub>O (M= Al), définie par un rapport molaire (Mg/Al) égal à 2.
- ✓ Une solution (B) : contenant de carbonates de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et d'hydroxydes de sodium (NaOH).

Le mélange des deux solutions est préparé, en titrant 50 mL d'une solution (A) par 50 mL d'une solution (B) à l'aide d'une burette à température ambiante sous une forte agitation. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ , etc..) puis sécher à l'étuve à (70°C) durant une nuit. Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, est broyé à l'aide d'un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine blanche. Par la suite, le solide est calciné dans un four à température ( $T = 550^\circ\text{C}$ ) avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de 5°C/min.

### II.3. Préparation des solutions

Une solution mère de nitrates à 1g de  $\text{NO}_3^-/\text{L}$  a été préparé par utilisation de nitrates de potassium ( $\text{KNO}_3^-$ ). En suite nous diluons dans les proportions différentes dans l'eau bidistillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des nitrates ainsi que pour la préparation des solutions de concentrations plus faibles utilisées au cour des tests d'adsorption.

### II.4. Méthode de dosage

Les ions nitrates sont dosé par spectrométrie UV-Visible à l'aide d'un spectrophotomètre de type DR 2000 à la longueur d'onde maximale d'absorption 520 nm selon le protocole expérimentale cité en annexe A.

Ainsi la courbe d'étalonnage a été établie avec des concentrations en soluté variant de 0 à 60 mg/L, dans laquelle nous avons représenté l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en nitrates (Figure II.1).

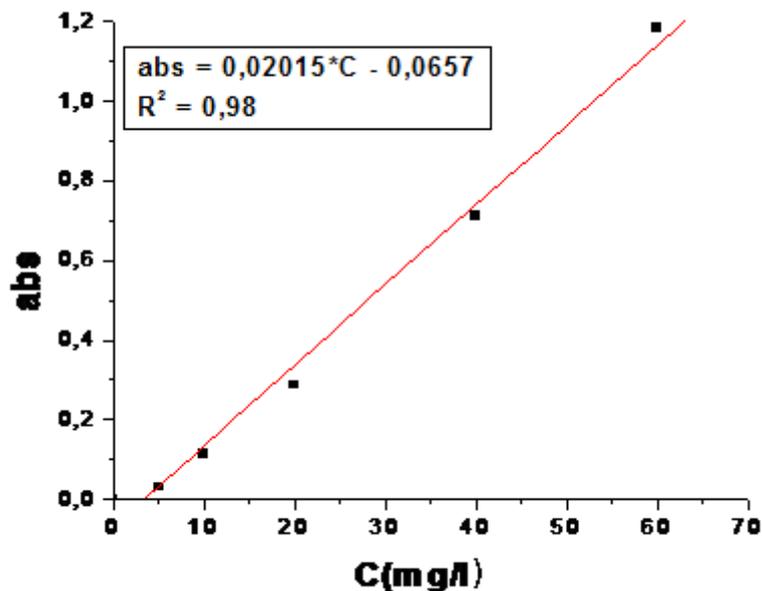


Figure II.1 : Courbe d'étalonnage des nitrates

## II.5. Etude de l'élimination par adsorption en système discontinu

### Protocole expérimental

Les expériences ont été menées, en système discontinu de manière à déterminer les quantités fixes de soluté depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteindre de l'équilibre dynamique (figure II.2).

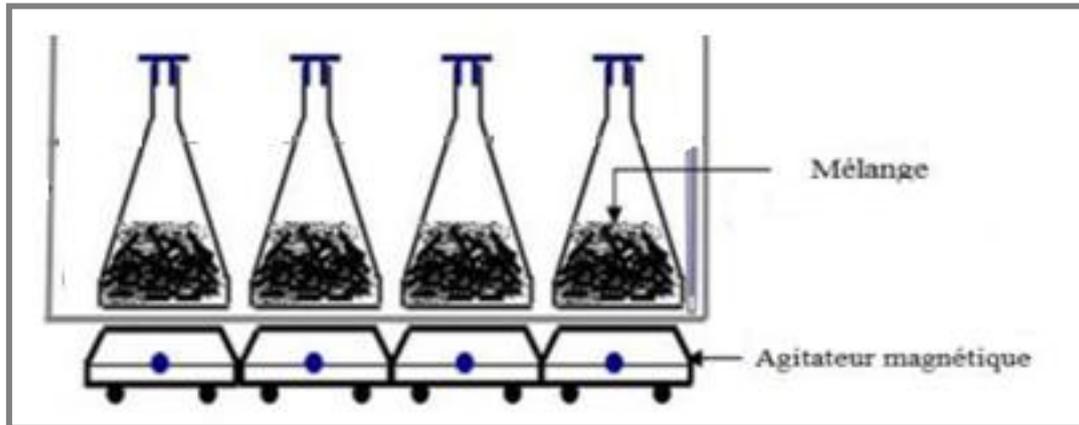


Figure II.2 : Dispositif expérimental utilisé

L'étude expérimentale a été réalisée à température ambiante (25°C) dans des béchers contenant tous une masse fixe (6 et 4 g/l) de HDL-Mg-Al et CAG respectivement auxquelles sont ajoutées séparément les mêmes volumes (50 mL) de la solution de nitrate de concentration initiale (40 mg/L) et le pH était 6 .

L'ensemble est soumis à une agitation magnétique de 350 tours /min. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés du solide par centrifugation. L'analyse de la concentration du nitrate résiduelle est effectuée par spectrophotomètre UV-Visible (DR-2000) à la longueur d'onde du maximum d'absorption (520 nm).

Nous avons réalisés différents expériences afin de nous permettre d'étudier l'effet de certains paramètres réactionnels notamment (masse d'adsorbant, pH de la solution et le temps d'agitation) sur l'élimination des nitrates par HDL-Mg-Al et CAG.

Les conditions expérimentales utilisées sont résumés dans le tableau II.3 suivant :

Tableau II.3: Conditions opératoires utilisées pour l'étude de l'élimination des ions de nitrates

Paramètre	Nitrates
$C_0$ (mg/L)	40
pH	[4-10]
V (mL)	50
$m_{\text{HDL-Mg-Al}}$ (g/l)	[1-6]
$m_{\text{CAC}}$ (g/l)	[1-6]
temps d'agitation (heures)	[0 – 4h]
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	520

L'étude de l'influence du temps d'agitation et le pH de la solution ont été réalisées par des prélèvements au cours du temps et le pH a été ajusté avec HCl (0,1 N) et NaOH (0,1N).

L'étude de l'effet de la masse d'adsorbant (équilibres d'adsorptions) a été réalisée par des prélèvements après 24 heures de contact.

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme des courbes d'équations suivantes :

- ✓  $R = f(t, pH)$
- ✓  $R = f(m)$
- ✓  $Q_e = f(C_e)$

Le rendement d'élimination et la quantité des nitrates éliminée par poids sec d'adsorbant sont calculés comme suit :

- ✓  $R = (C_0 - C_e) * 100 / C_0$
- ✓  $Q_e = (C_0 - C_e) * V / m$

Où :

$V$  : Volume de la solution en (L)

$C_0$  et  $C_e$  : sont respectivement la concentration initiale et résiduelle des nitrates en mg/L

$m$  : Poids sec d'adsorbant (g)

$R$  : Rendement d'élimination (%)

$Q_e$  : Quantité des nitrates éliminées (mg) par poids sec d'adsorbant

**CHAPITRE III.**  
**RESULTATS ET DISCUSSION**

### III.1. Résultats de l'élimination des nitrates en solution aqueuse par CAG et Mg-Al-HDL

#### III.1.1. Effet de rapport solide l'liquide

Sur la figure III.1, nous avons représenté les variations des rendements d'élimination en nitrates (exprimés en %) en fonction des masses de charbon actif (CAG) et Mg-Al-HDL avec un temps de contact de 24 heures et une concentration initiale en nitrate de 40 mg/L.

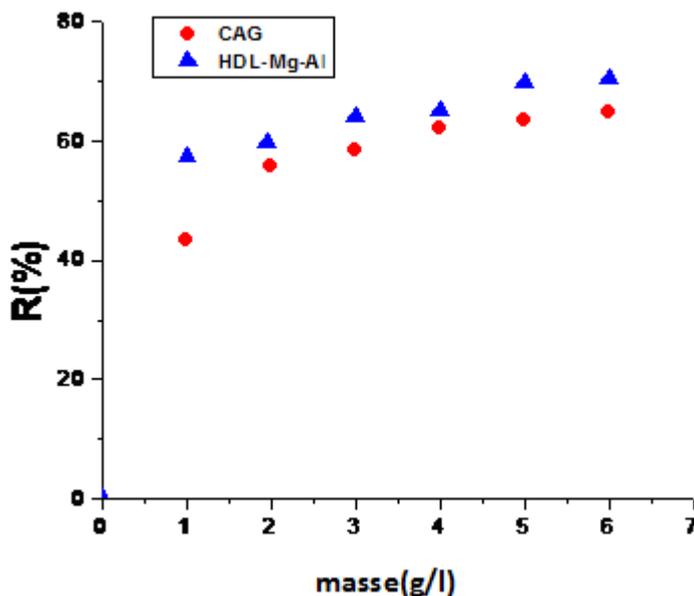


Figure III.1 : Effet de la masse des adsorbants (CAG et Mg-Al-HDL) sur les rendements d'élimination des nitrates.

D'après la figure ci-dessus, nous constatons que les rendements d'élimination augmentent au fur et à mesure que les masses augmentent. En effet, les rendements d'élimination augmentent de 43.46 à 62.31 % et 57.40 à 70.47 % lorsque les masses varient de 1 à 4g/L et 1 à 5g/L pour le CAG et Mg-Al-HDL respectivement, suivis d'une stabilisation des rendements d'élimination. D'où les valeurs optimales sont de l'ordre de 4 et 6g/L respectivement pour CAG et Mg-Al-HDL.

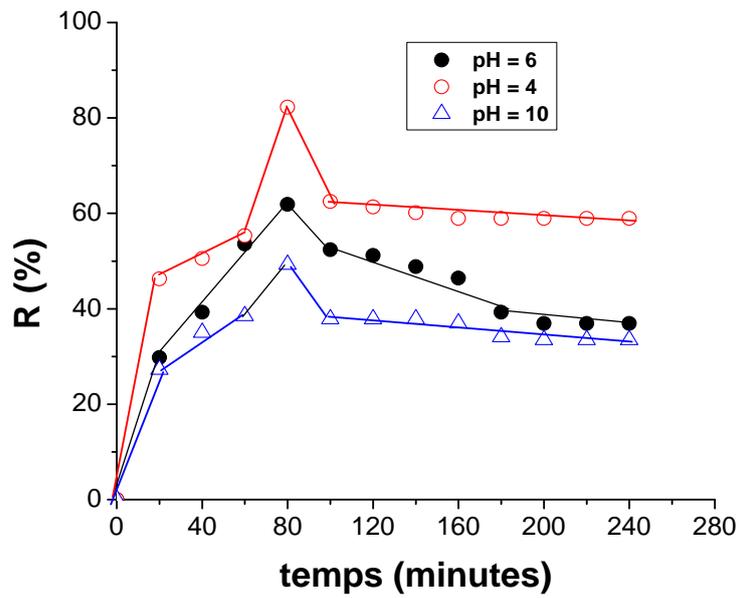
Ce comportement peut s'expliquer du fait que le nombre de sites disponibles est d'autant plus important que la masse est grande, ce qui favorise une importante élimination des ions nitrate.

### III.1.2. Etude cinétique

#### III.1.2.1. Effet de temps d'agitation et pH de la solution

Les figures III.2A et III.2B, illustrent les variations des rendements d'élimination des nitrates (exprimés en %) par CAG et Mg-Al-HDL en fonction du temps d'agitation à différentes pH de la solution.

A



## B

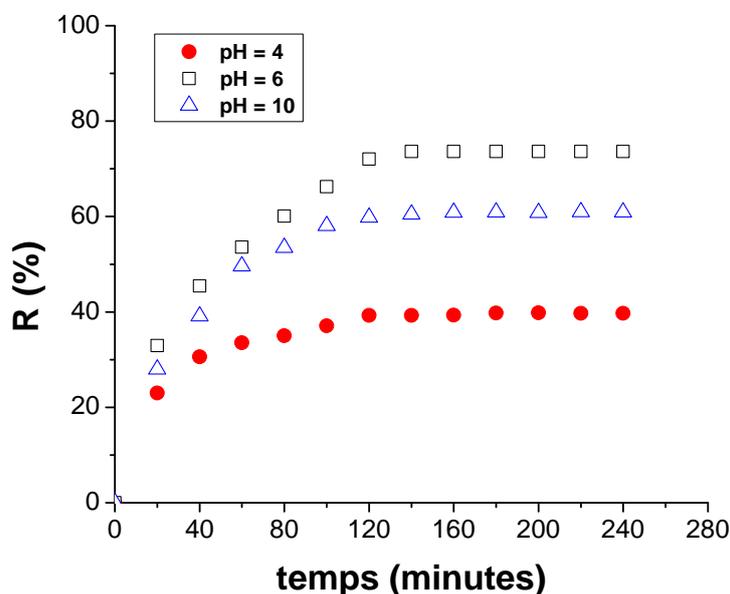


Figure III.2 : Cinétique d'élimination des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL en fonction du temps d'agitation à différentes pH,  $C_0 = 40$  mg/L et  $T = 25^\circ\text{C}$ . A : CAG ; B : Mg-Al-HDL

L'analyse des figures montre que :

- ✓ Les rendements d'élimination sur Mg-Al-HDL augmentent rapidement au début des courbes (figure III.2B) pour se stabiliser par la suite à partir de 2 heures et 20 minutes indépendamment du pH.
- ✓ Contrairement sur CAG, les courbes révèlent une élimination rapide des ions nitrates jusqu'à atteindre un maximum au bout de 1 heure et 20 minutes (figure III.2A) indépendamment du pH. Au-delà de ce temps, les rendements diminuent puis se stabilisent. Ceci peut être expliqué par une désorption des nitrates par le CAG indépendamment de pH.
- ✓ L'augmentation du pH engendre une diminution des rendements d'élimination des nitrates pour CAG et une augmentation lorsque le pH passe de 4 à 6 pour Mg-Al-HDL.

Ainsi donc le rendement d'élimination sur CAG est de l'ordre de 82 % pour un pH=4. Il diminue à 52% lorsque le pH est de 6 et à 49 % lorsqu'il passe à 10. Pour Mg-Al-HDL, le rendement d'élimination est environ de 39% pour un pH=4. Il augmente à 73% lorsque le pH est de 6 et diminue à 60% lorsqu'il passe à 10.

D'une façon globale, les rendements sont très importants au milieu acide (pH =4) pour CAG et au pH du milieu (pH =6) pour Mg-Al-HDL.

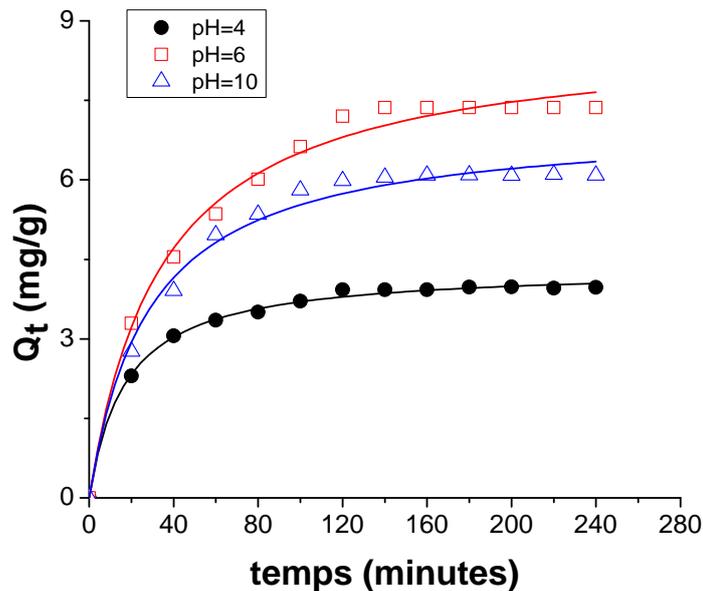
### III.1.2.1. Modélisation des cinétiques

#### III.1.2.1.1. Modèle de deuxième ordre

Les figures III.3A et III.3B représentent la modélisation des données expérimentales des cinétiques d'élimination des nitrates sur et Mg-Al-HDL et CAG à différents pH par l'emploi de modèle de deuxième ordre.

Les ajustements du modèle de deuxième ordre aux données expérimentales des cinétiques ont été conduits par régression non linéaire en utilisant de logiciel Origine Pro 7.5. Les constantes caractéristique du modèle ont été déterminées et regroupés dans le tableau III.

A



B

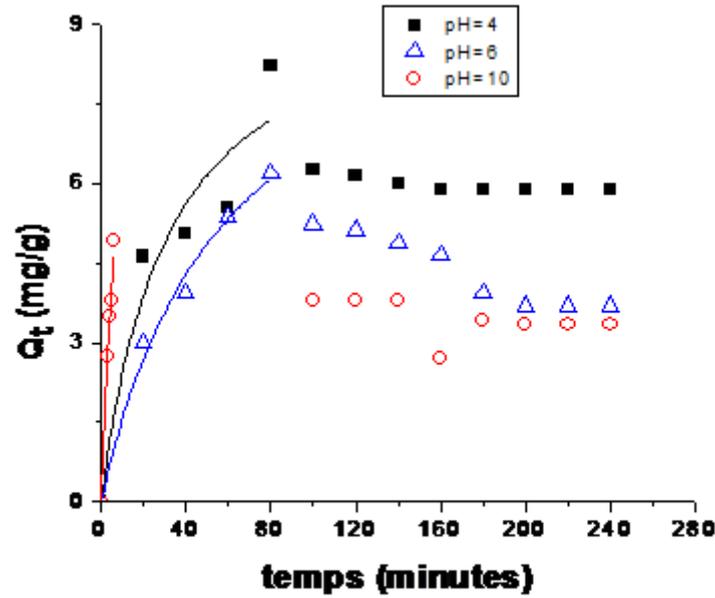


Figure III.3 : Modélisation des cinétiques d'élimination des nitrates sur Mg-Al-HDL et CAG par l'emploi du modèle de deuxième ordre. A : Mg-Al-HDL, B : CAG

Tableau III.1 : Constantes cinétiques d'élimination des nitrations par CAG et Mg-Al-HDL pour le modèle du deuxième ordre

Support adsorbant	pH	Modèle cinétique du deuxième ordre	
		$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
CAG	4	0,00314	0,910
	6	0,00163	0,990
	10	0,00547	0,981
Mg-Al-HDL	4	0,020	0,99
	6	0,0050	0,991
	10	0,0075	0,989

L'analyse des résultats affichés dans le tableau III.3 montre que le modèle d'ordre 2 se révèle le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux et les coefficients de corrélation sont jugés satisfaisants puisqu'ils sont supérieurs à 0,98, à l'exception la cinétique sur CAG à pH = 4,  $R^2 = 0,91$ .

D'une façon générale, lorsque le pH diminue la cinétique est assez lente pour CAG et rapide pour Mg-Al-HDL.

### III.1.2.1.2. Modèle de diffusion intraparticulaire

Les tracés de la quantité d'élimination ( $Q_t$ ) en fonction de  $t^{1/2}$  à différents pH sont présentés sur les Figure III.4A et III.4B.

Les ajustements du modèle de diffusion intraparticulaire aux données expérimentales des cinétiques ont été conduits par régression non linéaire en utilisant de logiciel Origin Pro7.5.

Dans tous les cas, nous obtenons des courbes qui présentent une partie initiale linéaire qui s'étend jusqu'à 70 et 50 % de l'équilibre (correspondant à la diffusion intra-particulaire) respectivement pour Mg-Al-HDL et CAG. Suivie par une seconde partie qui correspond à un plateau où la diffusion intra-particulaire diminue à cause de la faible concentration du soluté dans la solution indépendamment de pH.

D'une façon globale, le modèle diffusion ne permet pas de décrire la totalité des courbes, seuls les domaines situés au début des courbes montrent une linéarité de  $Q_t = f(t^{1/2})$ .

De plus, le coefficient de diffusion des nitrates sur CAG diminue dans le sens contraire que le pH. Tandis que sur Mg-Al-HDL le coefficient de diffusion augment dans le même sens que le pH. D'une façon globale, la diffusion est rapide au milieu acide pour CAG et au pH du milieu pour MG-Al-HDL.

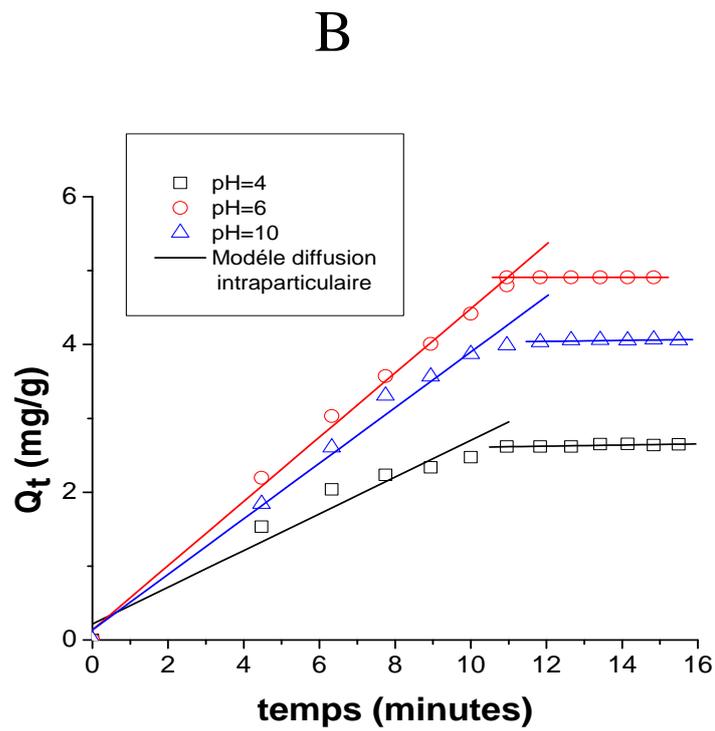
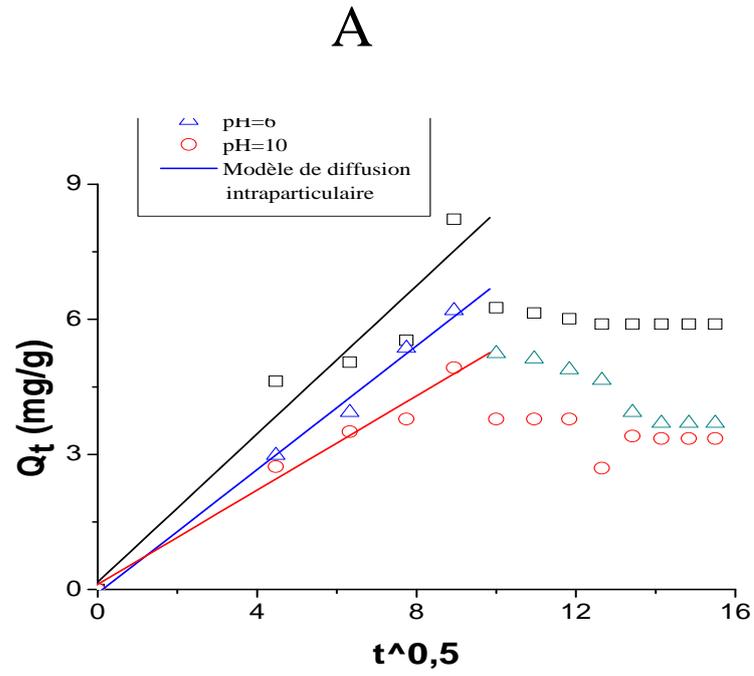


Figure III.4 : Modélisation des cinétiques d'élimination des nitrates sur Mg-Al-HDL et CAG par l'emploi du modèle de deuxième ordre A : CAG ; B : Mg-Al-HDL

Tableau III.2 : Résultats de la cinétique d'élimination des nitrates par CAG et Mg-Al-HDL par l'emploi du modèle de diffusion

Support adsorbant	pH	Modèle du diffusion Intra-particulaire	
		$K_d$	$R^2$
CAG	4	0,822	0,97
	6	0,687	0,99
	10	0,523	0,99
Mg-Al-HDL	4	0,248	0,97
	6	0,334	0,99
	10	0,376	0,99

### III.3.Etablissement des isothermes

Les isothermes d'élimination des nitrates par CAG et Mg-Al-HDL ont été réalisées avec une concentration initiale de 40 mg/L, à pH initiale (6) et la température ambiante.

La Figure III.5 représente les isothermes d'adsorption des nitrates par CAG et Mg-Al-HDL. L'examen de ces différentes isothermes d'adsorption montre qu'au fur et à mesure que la concentration résiduelle en solution augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement, à titre d'exemple C'est des isothermes de type S dans la classification de Giles et al. [53]. Aussi bien pour le CAG et Mg-Al-HDL.

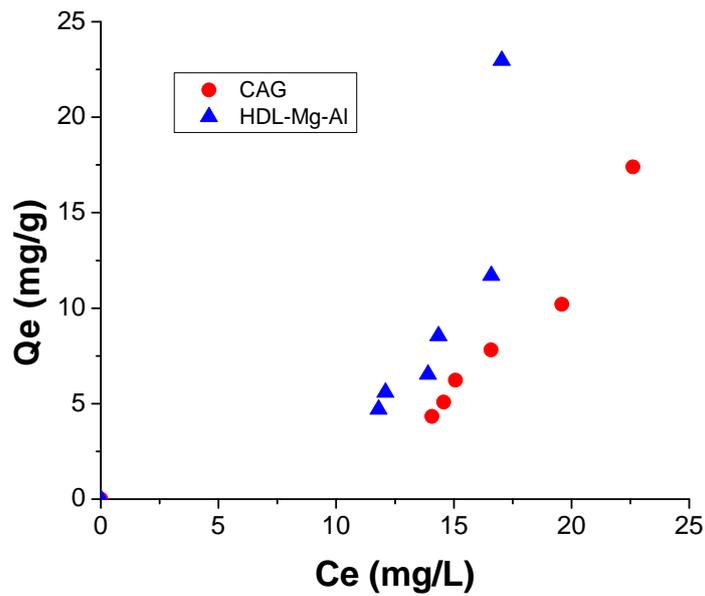


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL à T=25°C pH=6 et C<sub>0</sub>=40mg/L

### III.4.Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption à été réalisée en appliquant le modèle de Freundlich.

Les isothermes ont été modélisés par des ajustements basés sur la régression non linéaire par l'emploi de logiciel Origine Pro 7.5.

Les ajustements non linéaires des données expérimentales des équilibres lors de l'élimination des nitrates ont été réalisées par le modèle de Freundlich (figure III.6).

Les paramètres caractérisant le modèle ont été déterminés et regroupés dans le tableau III.3.

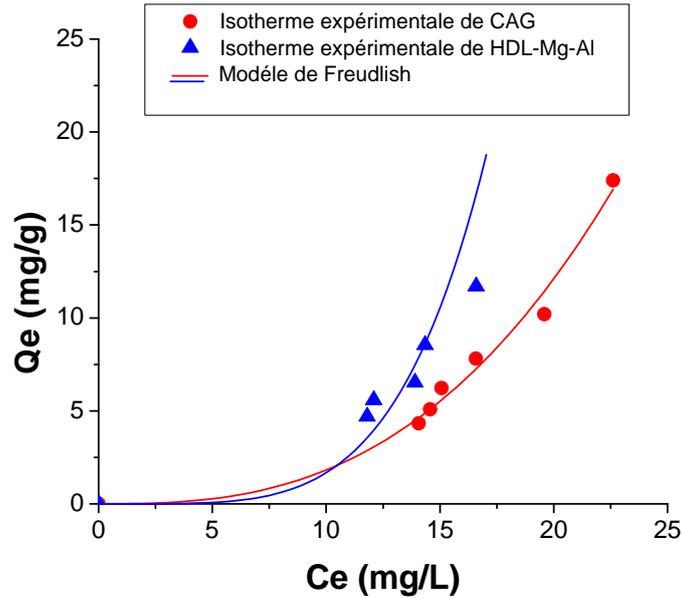


Figure III.6 : Modélisation des isothermes expérimentales d’adsorption des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL

Tableau III.3 : Paramètres du modèle de Freundlich

Adsorbants	K	1/n	R <sup>2</sup>
CAG	0,00337	2,73	0,978
Mg-Al-HDL	0,00005	4,53	0,800

L’analyse des résultats regroupés dans le tableau III.3 montrent que les résultats expérimentaux de l’élimination des nitrates sur CAG peuvent être représentés par le modèle de Freundlich car la valeur coefficient de corrélation est élevé (proche de 1). Contrairement, pour le Mg-Al-HDL la modélisation n’obéissait pas au modèle de Freundlich car la valeur de R<sup>2</sup> est faible. De plus, les valeurs de 1/n pour CAG et Mg-Al-HDL sont supérieur à 1 ce qui montre que les liaisons d’adsorption sont physique et fragile. Les constantes de Freundlich (K) qui exprime la capacité d’adsorption pour CAG est supérieure à celui de Mg-Al-HDL. D’une façon générale, l’ordre des réactivités des nitrates vis-à-vis CAG et Mg-Al-HDL est le suivant : CAG > Mg-Al-HDL.

Ces résultats, ne sont pas en accord avec ceux observés par Ouakouak et al. [46] et Hosni et al. [49] dans leurs travaux relatifs à l’élimination des nitrates par le charbon actif en poudre et Mg-Al-HDL respectivement.

### III.5. Application au traitement des eaux du forage de la commune de « El Asnam» wilaya de Bouira

Le forage de la région El Asnam, situé à la daïra de Bechloul wilaya de Bouira, c'est une source d'eau de code 150204.

#### III.5.1. Caractéristiques physico-chimique de l'eau du fourrage de « El Asnam »

Dans le cadre de cette étude, les échantillons nous ont été remis par l'Agence Nationale d'Hydraulique dont les caractéristiques physico-chimiques des échantillons pris le 11/06/2015 sont représentées dans le tableau III-2.

Tableau III.4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du forage de la région El Asnam

Facteurs	Valeurs
$Ca^{+2}$	181 mg/l
$Mg^{+2}$	62 mg/l
$Na^{+}$	185 mg/l
$K^{+}$	2.58 mg/l
$cl^{-}$	968 mg/l
$SO_4^{-2}$	465 mg/l
$pH$	8.8
$HCO_3^{-}$	226 mg/l
$CO_3^{-2}$	06 mg/l
$OH^{-}$	00 mg/l
<b><math>NO_3^{-}</math></b>	<b>44 mg/l</b>
Conductivité	4.170 mS/cm
Résidu sec	2611 mg/l

#### III.5.2. Elimination des nitrates en eau forage de « El Asnam»

Nous nous sommes intéressés à la dénitrification de l'eau du forage de « El Asnam » en appliquant les résultats obtenus de cette étude citée dans le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres réactionnels pris dans l'élimination des nitrates

Adsorbants	Paramètres
CAG	Masse de l'adsorbant = 4g/l Temps d'agitation = 1h20 pH du milieu = 4
Mg-Al-HDL	Masse de l'adsorbant = 6g/l Temps d'agitation = 2h20 pH du milieu = 6

Les résultats obtenus sont représentés dans l'histogramme de la figure III.7

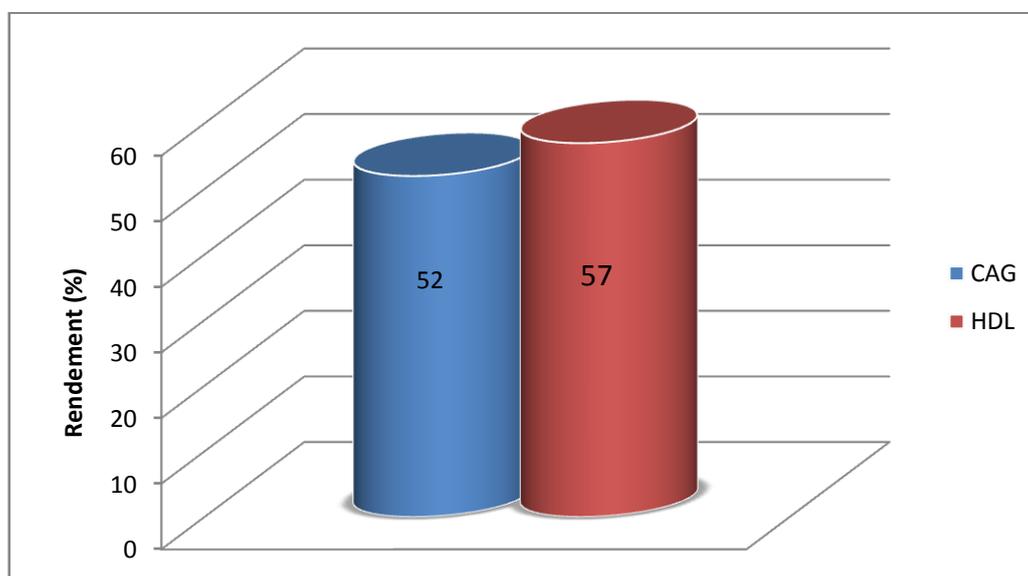


Figure III.7 Rendement d'élimination des nitrates de l'eau du forage de El-Asnam par HDL et CAG

Le rendement d'élimination pour le CAG et Mg-Al-HDL sont de 52% et 57%, respectivement. Ce qui correspond à une concentration restante en nitrates de 19 mg/L et 21 mg/L, respectivement, comparativement à une concentration initiale de 44 mg/L en nitrates. Néanmoins les rendements ne sont pas aussi bons que les résultats obtenus lorsque l'eau de synthèse est utilisée et qui ont atteints 82% pour le CAG et 74% pour le Mg-Al-HDL.

On peut dire que les résultats obtenus restent très satisfaisants puisque la teneur en nitrates est descendue à < 25 mg/L. Il est à noter que l'OMS recommande une valeur bien plus grande soit 50 mg/l.

# **CONCLUSION GENERALE**

L'objectif principal de ce présent travail a été de tester l'efficacité de Mg-Al-HDL dans l'élimination par adsorption des nitrates en solution aqueuse en système discontinu.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- ✓ Les rendements d'éliminations des nitrates augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant (CAG ou/et Mg-Al-HDL) introduite et les rendements maximaux sont obtenus lorsque  $m = 4\text{ g/L}$  pour CAG et  $m = 6\text{ g/L}$  pour Mg-Al-HDL.
- ✓ Les cinétiques d'éliminations des nitrates, aussi bien, sur CAG et Mg-Al-HDL révèlent des temps d'équilibre relativement court de 80 et 140 minutes respectivement.
- ✓ Les rendements d'éliminations des nitrates sur CAG augmentent dans le sens contraire que le pH, les meilleurs rendements (82%) sont obtenus à pH acide (pH=4). Alors que sur Mg-Al-HDL, les rendements maximaux (74%) sont obtenus à pH du milieu (pH = 6).
- ✓ Les cinétiques expérimentales en fonction du pH de la solution sont globalement bien décrites par le modèle d'ordre 2 et la vitesse d'élimination est assez rapide lorsque le pH diminue.
- ✓ Le modèle de diffusion intra-particulaire ne permet pas une bonne approche de la totalité des courbes, seuls des domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec  $t^{1/2}$ . La diffusion est assez rapide au milieu acide pour CAG et au pH du milieu pour Mg-Al-HDL.
- ✓ Les isothermes d'éliminations des nitrates sur CAG et Mg-Al-HDL sont de type S. Le modèle de Freundlich ajuste de façon acceptable les résultats expérimentaux de l'élimination sur CAG. Tandis que les résultats de l'équilibre d'élimination sur Mg-Al-HDL ne peuvent pas être représentés par le modèle de Freundlich.

# **ANNEXES**

## ANNEXE A

### PROTOCOLE DE DOSAGE DES NITRATES [05]

Le dosage de nitrates dans les échantillons d'eau testée à été fait par spectrophotométrie en visible en utilisant le spectrophotomètre de type DR/2000 (Spectrophotometer Selecta de la marque Hach)

La mesure de l'absorbance en visible à 520 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions synthétiques d'eau distillée. L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série d'essais.

#### 1. Principe

Les nitrates sont réduits en nitrites par une solution d'hydrazine en milieu alcalin et en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur.

Les nitrites obtenus sont alors dosés par colorimétrie : diazotation avec l'acide sulfanilique et copulation avec l' $\beta$ -Naphthylamine. On mesure la densité du colorant ainsi formé à 520nm

#### 2. Réactifs utilisés (Solution de réserve)

- Solution de Soude 1N :  
40g de soude dans 1000 ml d'eau distillée.
- Solution de Sulfate de Cuivre :  
0.26g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  additionnée de 40ml d'acide sulfurique 1N.  
Eau distillée Q.S.P 100ml
- Solution d'hydrazine à 0,1 M  
1,3g de  $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$   
Eau distillée Q.S.P 1000ml  
Conserver en flacon brun bien bouché
- Solution d'acide sulfanilique  
6g d'acide sulfanilique  $\text{H}_2\text{N SO}_3$   
200ml d'acide chlorhydrique concentrée  
Eau distillée Q.S.P 1000ml  
Conserver en flacon brun
- Solution  $\beta$ -Naphthylamine :  
6g de  $\beta$ -Naphthylamine  
40ml d'acide chlorhydrique concentrée

Eau distillée Q.S.P 1000ml

Verser la poudre dans l'eau froide, en agitant. Ajouter quelque ml d'acide chlorhydrique concentré. Achever la dissolution en chauffant très légèrement. Verser ensuite le reste d'acide et compléter à 1000ml d'eau distillée.

Conserver en flacon brun

- Solution D'E.D.T.A :

Dissoudre 5g d'E.D.T.A dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution est destinée à complexer le fer et les métaux lourds qui peuvent provoquer des interférences.

- Solution D'Acétate de Sodium

Dissoudre 272 g d'acétate de sodium  $\text{NaCOO-CH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$

Eau distillée Q.S.P 1000ml.

- Solution mère de Nitrate A 1000mg/l

Dissoudre 1,631g de Nitrate de Potassium préalablement séché au dessiccateur et compléter à 1000ml par de l'eau bi distillée.

- Solutions étalons

Prendre successivement: 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10ml de la solution mère de nitrate et compléter chaque prélèvement à 100ml par de l'eau bidistillée. On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement : 5, 10, 20, 40, 60, 80 et 100mg/l de nitrates.

### **3. Préparation des solutions de travail**

#### **a- Mélange réducteur à préparer au moment de l'emploi**

- 25ml de la solution de Sulfate de Cuivre
- 25ml de la solution d'hydrazine
- Eau distillée Q.S.P 1000ml

#### **b- Solution de Soude à 0,05M**

- Diluer 20 fois la solution de réserve 1 M, soit 50ml par litre d'eau distillée.

#### **c- Mélange colorant (conserver en flacon brun)**

- 10ml d'acétone
- 20ml d'acide sulfanilique
- 20ml d'E.D.T.A
- 20ml d'acétate de sodium

- 20ml d' $\alpha$ -Naphthylamine
- Eau distillée Q.S.P 1000ml
- Ajouter l' $\beta$ -Naphthylamine en dernier et après dilution pour éviter la formation d'un précipité blanc laiteux.

#### **4. Mode opératoire**

Dans un flacon en verre brun de 100ml,

1- Introduire :

- PE = 1ml
- Solution de Soude 0,05M = 5ml
- Mélange Réducteur = 5ml

2- Agiter après chaque addition et attendre 1 heure avant d'ajouter :

- Mélange colorant = 40ml

3- Laisser la coloration se développer dans l'obscurité pendant  $\frac{1}{4}$  heure. Mesurer sa densité à 520nm.

Le passage au colorimètre ne doit intervenir que juste avant la mesure optique afin que la solution soit exposée un minimum de temps à la lumière à laquelle elle est très sensible.

La réduction des nitrates est partielle et varie avec le temps et la température. Il importe donc que la mesure des échantillons soit toujours accompagnée d'une mesure des solutions étalons, traitées dans les mêmes conditions.

## ANNEXE B

### RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau B.1 : Effets Evolution du rendement d'élimination de  $NO_3^-$  par adsorption sur CAG en fonction des masses d'adsorbants en eau de synthèse

La masse du CAG (g/l)	1	2	3	4	5	6
L'absorbance	0.45	0.39	0.33	0.30	0.29	0.28
C (mg/l)	22.61	19.59	16.58	15.07	14.57	14.07
Le rendement du CAG (%)	43.46	51.00	58.54	62.31	63.56	64.82

Tableau B.2 : Effets Evolution du rendement d'élimination de  $NO_3^-$  par adsorption sur CAG en fonction des masses d'adsorbants en eau de synthèse

La masse de HDL (g/l)	1	2	3	4	5	6
Absorbance	0.38	0.37	0.32	0.31	0.28	0.26
C (mg/l)	17.04	16.59	14.35	13.90	12.10	11.81
Rendement du HDL %	57.40	58.52	64.12	65.25	69.73	70.47

Tableau B.3 : Effets Evolution du rendement d'élimination de  $NO_3^-$  par adsorption sur CAG en fonction du temps d'agitation en eau de synthèse

Temps	20mn	40mn	1h00	1h20	1h40	2h00	2h20	2h40	3h00	3h20	3h40	4h00
Absorbance	0.59	0.51	0.39	0.32	0.40	0.41	0.43	0.45	0.51	0.53	0.53	0.53
C (m/l)	28.09	24.28	18.57	15.23	19.04	19.52	20.47	21.42	24.28	25.23	25.23	25.23
Rendement(%)	29.76	39.28	53.57	61.9	52.38	51.19	48.8	46.42	39.28	36.92	36.92	36.92

Tableau B.4 : Effets Evolution du rendement d'élimination de  $NO_3^-$  par adsorption sur HDL en fonction du temps d'agitation en eau de synthèse

Temps	20mn	40mn	1h00	1h20	1h40	2h00	2h20	2h40	3h00	3h20	3h40	4h00
Absorbance	0.534	0.434	0.369	0.317	0.268	0.222	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
C (mg/l)	26.83	21.81	18.57	15.96	13.5	11.19	10.55	10.55	10.55	10.55	10.55	10.55
Rendement % )	32.92	45.46	53.56	62.08	66.25	72.01	73.61	73.61	73.61	73.61	73.61	73.61

Tableau B.5 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption sur CAG : pH=4

Temps	20min	40min	1h00	1h20	1h40	2h00	2h20	2h40	3h00	3h20	3h40	4h00
Absorbance	0.445	0.41	0.37	0.14	0.31	0.32	0.33	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34
C (mg/l)	21.5	19.80	17.87	7.1	14.97	15.45	15.94	16.42	16.42	16.42	16.42	16.42
Rendement%	46.25	50.5	55.32	82.25	62.5	61.35	60.15	58.95	58.95	58.95	58.95	58.95

Tableau B.6 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption sur CAG : pH=10

Temps	20min	40min	1h00	1h20	1h40	2h00	2h20	2h40	3h00	3h20	3h40	4h00
Absorbance	0.515	0.46	0.435	0.359	0.440	0.440	0.440	0.446	0.446	0.470	0.470	0.470
C (m/l)	29.08	25.99	24.59	20.29	24.86	24.86	24.86	25.22	26.38	26.60	26.60	26.60
Rendement%	27.28	35.02	38.52	49.26	37.85	37.85	37.85	36.95	34.08	33.48	33.48	33.48

Tableau B.7 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption sur Mg-Al-HDL : pH=4

Temps	20min	40min	1h00	1h20	1h40	2h00	2h20	2h40	3h00	3h20	3h40	4h00
Absorbance	0.545	0.491	0.470	0.460	0.445	0.430	0.430	0.429	0.426	0.426	0.426	0.426
C (mg/l)	30.79	27.77	26.59	25.99	25.16	24.29	24.29	24.26	24.1	24.08	24.11	24.12
Rendement%	23.02	30.57	33.51	35.02	37.09	39.26	39.26	39.34	39.75	39.80	39.69	39.71

Tableau B.8 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption sur Mg-Al-HDL : pH=10

Temps	20min	40min	1h00	1h20	1h40	2h00	2h20	2h40	3h00	3h20	3h40	4h00
Absorbance	0.510	0.431	0.356	0.329	0.297	0.284	0.280	0.277	0.276	0.277	0.276	0.277
C (m/l)	28.81	24.36	20.16	18.61	16.78	16.07	15.82	15.66	15.64	15.68	15.61	15.65
Rendement%	27.96	39.08	49.58	53.46	58.03	59.81	60.45	60.85	60.9	60.79	60.96	60.78

**ANNEXE C**  
**LISTE DES ABREVIATIONS**

ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AEC	Capacité d'échange anionique
ANRH	L'agence nationale des ressources hydrauliques
ATP	Adénosine TriPhosphate
B	Constante de Langmuir
$C_0$	Concentration initiale de la solution en adsorbat (mg/L)
$C_e$	Concentration résiduelle à l'équilibre de nitrates (mg/L)
$C_t$	Concentration résiduelle à l'instant t de nitrates (mg/L)
CAG	Charbon Actif Granulé
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
DDS	DoDecylSulfate
$K_2$	Constante de vitesse (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )
$K_d$	Constante de distribution
M	Masse de l'adsorbant (g)
MDFC	Macro Defect Free Cement
Mg-Al-HDL	Hydroxyde Doubles Lamellaires
N	Azote
n et $K_f$	Constantes de Freundlich
$N_{GL}$	Azote global
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ammonium
NO	Oxyde d'azote
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ion nitrate
$N_T$	Azote total
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
$Q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
$Q_t$	Capacité d'adsorption à un instant t (mg/g)

$Q_m$	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)
R	Rendement d'élimination (%)
$R^2$	Coefficient de corrélation
T	Température (°C)
T	Temps (min)
V	Volume de la solution (L)
$\lambda_{max}$	Longueur d'onde d'absorption maximale (nm)

# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [01] Nemeth, I. (2001). « Devenir de l'azote sous irrigation gravitaire. Application au cas d'un périmètre irrigué au Mexique ». Thèse de doctorat. Université de Montpellier II Sciences et techniques du languedoc.
- [02] Drouiche, A., Rezeg, A., Bougherira, N., Hamzaoui et W., Djabri, L. (2001). « Mise en évidence d'une pollution des eaux par les nitrates au niveau de la nappe du Mio-pliocène d'El Ghrous (Biskra) », 1er séminaire international d'étude sur l'Agriculture biologique et Développement durable, Oran, Algérie, 13 et 14 Février.
- [03] Burton, C., Jaouen, V. et Martinez, J. (2006). « Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs », bureaux d'études et exploitants. Editions Quae.
- [04] Memotec. (2006). « Traitements tertiaires des eaux épurées, 35 ». GLS (Éditeur), revue N°35, Paris, France, 01 mars.
- [05] Rodier J. (1984). « L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer », 7<sup>ème</sup> édition, Ed. Dunod, Paris.
- [06] Labchir R. (1999). « Atténuation de la contamination nitrée 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, 1999.
- [07] Boualla N. et Benaouda H.H. (2011). « Variabilité et répartition des nitrates dans les systèmes aquifères : Cas du bassin sebkha d'Oran ». ScienceLib, Vol.3, N° 111106, 2011.
- [08] Oluyomi A.O., Paul V.S. et Jeffery T.D. (2008). "Natural and synthetic receptors for nitrate anion", *supramolecular chemistry*, Vol.20, 1-2, 169-190.
- [09] DGS (Direction générale de la santé). (2005). « L'eau potable en France ». Guide technique Eau et santé, 53, 2005.
- [10] 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, 2003.
- [11] Levallois P. et 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, 1994.
- [12] Casellas M., Dagot C. et Baudi M. « Stratégie d'élimination de l'azote d'un effluent urbain dans un réacteur discontinu séquentiel (SBR) ». *Revue des sciences de l'eau*, 749-765, 2002.»
- [13] Monteagudo, L., Moreno, J. L. et Picazo, F. (2012). « River eutrophication: Irrigated vs. non-irrigated agriculture through different spatial scales ». *Water Research*, 46(8), 2759-2771.

- [14] Landsberg, J. H. (2002). The effects of harmful algal blooms on aquatic organisms. *Reviews in fisheries science*, 10(2), 113-390.
- [15] Constantinou, C. L., Costa, C. N. et Efstathiou, A. M. (2010). « Catalytic removal of nitrates from waters ». *Catalysis Today*, 757(1-2), 190-194.
- [16] Calvo, L., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Mohedano, A. F. et Rodriguez, J. J. (2010). Dénitrification of water with activated carbon-supported metallic catalysts. *Industrial and engineering chemistry research*, 49(12), 5603-5609.
- [17] European Community. (1980). « Council directive of 15th July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption », *Official J. Eur. Community*, Brussels, Belgium, Vol.23, Iss.229, p. 11-23.
- [18] Park, J. B., Craggs, R. J. et Sukias., J. P. S. (2006). « Removal of nitrate and phosphorus from hydroponic waste water using a hybrid dénitrification filter ». *Bioresource technology*, 100 (2006 ), 1401-1408.
- [19] Archana., Sharma, S. K. et Sobti, R. C. (2012). « Nitrate removal from ground water: A review ». *E-Journal of chemistry*, 9(4), 1667-1675.
- [20] Sabzali, A., M., G., Yazdanbakhsh, A. R., Khodadadi, A., Musavi, B. et Mirzaee, R. (2006). « Chemical dénitrification of nitrate from groundwater via sulfamic acid and zinc metal ». *Iranian journal of environmental health science and engineering*, 3 (3), 141-146.
- [21] Bilidt, H. (1985). « The use of reverse-osmosis for removal of nitrate in drinking-water ». *Desalination*, 53(1-3), 225-230.
- [22] Abdou, D. « Elimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux type SBA-15 », *Mémoire pour l'obtention du grade de Maitre des Sciences*, Université Laval, Québec, 2013.
- [23] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., Min, B., Kim, S. H., Jeon, B. H. et Kang, J. W. (2008). "Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon", *Separation Science and Technology*, Vol.43, p.886-907.
- [24] Tien, P., Chau, L. K, Shieh, Y. Y., Lin, W. C. et Wei, G. T. (2001). "Anion-exchange material with pH-switchable surface charge prepared by sol-gel processing of an organofunctional silicon alkoxide". *Chemistry of Materials*, 13(3), 1124-1130.
- [25] Ohe, K., Nagae, Y., Nakamura, S. et Baba, Y. (2003). "Removal of nitrate anion by carbonaceous materials prepared from bamboo and coconut shell". *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36(4), 511-515.
- [26] Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K. et Nakanishi, T. (2004). Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal. *Bioresource technology*, 95(3), 255-257.

- [27] Rezaee, A., Godini, H., Dehestani, S. et Khavanin, A. (2008). Application of impregnated almond shell activated carbon by zinc and zinc sulfate for nitrate removal from water. *Iranian journal of environmental health science and engineering*, 5(2), 125-130.
- [28] Defontaine, G. (2004). « Synthèse et hydratation des Hydroxydes Lamellaires Doubles; Etude des Takovites » Thèse de Doctorat en Géoscience, Université de Lorraine, France.
- [29] Abdelmoula M., Trolard F., Bourier G. et Génin J.-M. R. (1998). “Evidence for the Fe(II)-Fe(III) Green Rust "Fougerite" Mineral Occurrence in a Hydromorphic Soil and Its Transformation with Depth”, *Hyperfine Interactions*, 1998, 112, 235-238.
- [30] Miyata, S. (1983). “Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds”, *Clays and Clay minerals*, Vol 31, N°4, pp 305-311.
- [31] Segni, R. (2005). « Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite » Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal.
- [32] Laurent Dussault, L. (2009). « Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nano-filaments de carbone ». Thèse de doctorat en chimie physique, l'université de Pau et des Pays de l'Adour, France.
- [33] Gregoire, B. (2012). « Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire ». Thèse de Doctorat. Université de Lorraine, France.
- [34] Châtelet, L., Bottero, J.Y., Yvon, J. et Bouchelaghem, A. (1996). “Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 111(3): p. 167-175
- [35] Constantino, V.R.L. et Pinnavaia, T.J. (1995). “Basic Properties of  $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$  Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions”. *Inorganic Chemistry*, 34(4): p. 883-892.
- [36] Goswamee, R.L., Sengupta. P., Bhattacharyya. K.G. et Dutta. D.K. (1998). “Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides”. *Applied Clay Science* 13, p. 21-34.
- [37] Lazaridis, N.K. (2003). “Sorption Removal of Anions and Cations in Single Batch Systems by Uncalcined and Calcined Mg-Al- $CO_3$  hydrotalcite”. *Hydrotalcite. Water, Air, & Soil Pollution*, 2003. 146(1): p. 127-139.
- [38] Zhao, H. et K.L. Nagy, Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. 274(2): p. 613-624.
- [39] Ookubo, A., Ooi. K. et Hayashi. H. (1992). “Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate”. *Journal of Pharmaceutical Sciences* 81, p. 1139-1140.

- [40] Choy, J.-H., et al., Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000. 39(22): p. 4041-4045.
- [41] Frost, R.L., K.H. Bakon, and S.J. Palmer, Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite  $(\text{Ni,Co})_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010. 41(1): p. 78-83.
- [42] Mishra P.C. et Patel R.K. (2009). "Use of agricultural waste for the removal of nitrate nitrogen from aqueous medium". *Journal of Environment and Management*, Vol.90, p 519-522.
- [43] Namasivayam C. et Holl W. (2005). "Quaternized biomass as an anion exchanger for the removal of nitrate and other anions from water", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol.80, p.164-168.
- [44] Demiral H. et Gunduzoglu G. (2010). "Removal of nitrate from aqueous solution by activated carbon prepared from sugar beet bagasse", *Bioresource Technology*, 101, p. 1675-1680.
- [45] Cho D.W., Chon C.M., Kim Y., Jeon B.H., Schwartz F.W., Lee E.S. et Song H. (2011). "Adsorption of nitrate and Cr(VI) by cationic polymer-modified granular activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, 175, 298-305.
- [46] Ouakouak, A., Youcer, L. et Achour, S. (2013). « Elimination des nitrates par adsorption sur charbon actif en poudre » *Courrier du Savoir – N°17*, pp.93-97.
- [47] Moşneag S.C., Popescu V., Dinescu A. et 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.
- [48] Socia-Viciana, M. M., Urena-Amate, M. D., Gonzalez-Pradas, E., Garcia-Cortes, M. J. et Lopez-Teruel, C. (2008). "Nitrate removal by calcined hydrotalcite-type compounds". *Clays and clay minerals*, 56(1), 2-9.
- [49] Hosni. K. et Srasra. E. (2008). "Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by MII–Al–CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide", *Inorganic Materials*, Vol. 44, No. 7, p. 742–749.
- [50] Ho. Y. S. et McKay. G. (1998). "Sorption of dye from aqueous solution by peat". *Chemical Engineering Journal* 70 (2): 115-124
- [51] Miyata. S. (1975). "The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems  $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$  and  $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ ", *Clays and Clay Minerals* 23, p. 369-375.
- [52] Weber. W. J. Jr, Voice. T.C., Jodellah. A. (1983), Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. *Journal of American Water Works Association*, **75** (12), 612-619.

[53] Giles C.H., Smith D. et Huitson A. (1974). "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical", *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, p. 755–765.