

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
Département de Génie des Procédés



Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention Du Diplôme Master
Spécialité : GENIE DES PROCEDES
Option : Génie de l'Environnement
Intitulé

PREPARATION ET TRAITEMENT DES BOUES
RESIDUAIRES. APPLICATION A L'ADSORPTION DES
NITRATES A PARTIR DES EAUX.

✓ **Présenté par :**

- Mlle.LONGOU Souad
- Mlle.SOUANE Fatima

Encadré par :

- Dr. BENSACIA Nabila

2018/2019

• ملخص:

في هذه الدراسة ، تم استخدام حمأة الصرف الصحي المجففة في الهواء الطلق ، الفرن 105 درجة مئوية ، والمكلس عند 500 درجة مئوية كمادة ماصة. تم استخدام محلول KNO_3 (100 ملغم / لتر) في تجارب امتزاز الدفعات (دفعه) لإزالة النترات. أجريت الدراسات الحركية الأولى وتم تحديد أن الحمأة المجففة في الهواء عند درجة حرارة 105 مئوية لم تكن فعالة بما فيه الكفاية لإزالة النترات ، في حين أن الحمأة المكلسة عند 500 درجة مئوية كانت أكثر فعالية ل القضاء على الملوث لدينا ؛ لهذا السبب اخترناها لإنجاز تجربتنا.

تم العثور على السعة القصوى لامتصاص النترات على الحمأة المكلسة عند 500 درجة مئوية في حدود 11,43مجم / جم لمدة ph يساوي 8 ، وقت 3 ساعات ، كتلة 0,03 جم ، قطر من الجسيمات يساوي 71 ميكرون ، وتركيز أولي من 10 mg / لتر. تم إجراء المعالجة الكيميائية باستخدام H_2O_2 و HCl على الحمأة الخام.

تم ضبط حركية امتزاز النترات بشكل جيد بواسطة النموذج الحركي من الدرجة الثانية باستخدام نموذج Langmuir متساوي الحرارة مع $R^2 = 0,94$.

في النهاية ، أنهينا تجربتنا من خلال دراسة كفاءة إزالة النترات لمياه السد الخام بواسطة الحمأة المكلسة. الكلمات المفتاحية: حمأة مياه الصرف الصحي ، النترات ، الإمتزاز ، التكليل ، المعالجة الكيميائية ، الماء السد.

• Résumé :

Dans cette étude, de la boue d'épuration séchée à l'air libre, à l'étuve 105°C, et calcinée à 500 C° ont été utilisée comme adsorbant. Une solution de KNO_3 (100 mg / l) a été utilisée dans des expériences d'adsorption par lots (batch) visant à éliminer les nitrates.

Les premières études cinétiques ont été effectuées et elles ont été déterminé que la boue séchée à l'air libre et à 105°C n'était pas assez efficaces pour l'élimination du nitrate, par contre les boues calcinées à 500°C étaient plus efficaces pour l'élimination de notre polluant ; c'est pourquoi on les a choisis pour accomplir notre expérience.

La capacité d'adsorption maximale de nitrate sur les boues calcinées à 500°C a été trouvée de l'ordre de 11,43 mg/g pour un ph égale à 8, un temps de 3h, une masse de 0,03g, diamètre de particule égale à 71 μm , et une concentration initiale de 10mg/l. Un traitement chimique par H_2O_2 et HCl a été effectué sur les boues brutes.

La cinétique de l'adsorption des nitrates a été bien ajustée par le modèle cinétique pseudo-second ordre à l'aide du modèle isotherme de Langmuir avec $R^2 = 0,94$.

A la fin on a terminé notre expérience par étudier l'efficacité d'élimination des nitrates de l'eau de barrage brute par la boue calcinée.

Mots clés : Les boues d'épuration, Nitrates, Adsorption, Calcination, Traitement chimique, Eau de barrage.

- **Abstract :**

In this study, sewage sludge dried in the open air, oven 105°C , and calcined at 500 °C were used as adsorbent. A solution of KNO₃ (100 mg / l) was used in batch adsorption (batch) experiments to remove nitrates.

The first kinetic studies were carried out and it was determined that the sludge dried in air at 105 ° C was not efficient enough for the removal of nitrate, whereas sludge calcined at 500 ° C was more effective for the elimination of our pollutant; that's why we chose them to accomplish our experience.

The maximum nitrate adsorption capacity on sludge calcined at 500 ° C was found to be of the order of 11,43 mg / g for a ph equal to 8, a time of 3h, a mass of 0,03g, diameter of particle equal to 71 microns, and an initial concentration of 10mg / l. Chemical treatment with H₂O₂ and HCl was performed on the raw sludge.

The kinetics of nitrate adsorption was well adjusted by the pseudo-second-order kinetic model using the Langmuir isothermal model with $R^2 = 0,94$.

At the end we ended our experiment by studying the nitrate removal efficiency of raw dam water by calcined sludge.

Key words: Sewage sludge, nitrates, adsorption, calcination, chemical treatment, barrier water.

Remerciements

Avant de vous convier à la présentation de ce travail, l'opportunité nous est donnée de témoigner notre gratitude et notre reconnaissance à toutes les personnes qui, par leur aide et leurs encouragements, nous ont permis de réaliser ce mémoire.

Nous remercions Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour nous avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

- ✚ A notre promotrice, Mme.BENSASSIA; pour son aide précieuse, ses conseils et suggestions, sa disponibilité, sympathie et aussi d'avoir durant toute cette année pris de son précieux temps pour nous transmettre les fruits de son expérience.*
- ✚ Mr.DERJAS Mohammed le responsable de la station d'épuration de Beni Mered Blida , qui nous a donné l'opportunité d'effectuer notre stage de fin d'étude chez eux , en nous mettons sur des travaux sur terrain et au laboratoire des analyses ;*
- ✚ Mlle.Mounia la responsable du laboratoire et ses assistants Mme.Fatima, et Mr.Lotfi pour leurs remarques très constructives et ses orientations en laboratoire ;*
- ✚ A Mme.Farida KHEMICI, chef de service de ANRH (**Agence Nationale des Ressources Hydrauliques**) pour sa réception, et un grand Merci à Mme.LAARIBI Hassina pour son aide, ses riches informations et sa disponibilité ;*
- ✚ A Mr. BOUDJEMAA Kamel pour son aide à obtenir du l'eau de barrage de « Boukerdane » ; A tous les responsables des laboratoires du département de Génie des procédés à l'université Mme.Rachida , Mr.Rachid, Mme.Fatiha ... etc pour leur confiance en nous et leur sympathie toute la durée de notre travail au laboratoires*

Que les membres de ce prestigieux et distingué jury soient assurés de notre gratitude pour nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Nos remerciements s'adressent à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

Nous tenons à remercier tous nos amis et collègues pour leur soutien moral tout au long de la préparation de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents les êtres les plus chers au monde, mon Père Azzedine et ma Mère Samia source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Vos prières et vos bénédictions m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance, Puisse Dieu tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et Bonheur.

*Mes chères sœurs « Khadidja », « Amira » pour leurs patience, soutien et réconfort.
A mon unique frère « Abdelkader » pour ses conseils et ses moments d'humour qui remontent le moral.*

*A ma petite nièce « Kamelia » pour ses petits moments de détente.
Mes chères amies « Hadjer » et « Khadidja » qui étaient là pendant toutes mes années d'étude et durant ce travail.*

A mon binôme « Fatima », toutes mes camarades durant toutes mes années d'étude à l'université, et à tous les étudiants de la promotion sortante sans exception.

A Tous ceux que je n'ai pas cités et qui ont une grande place dans mon cœur.

Souad.

Dédicaces

Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force et la patience d'aller jusqu'au bout du rêve

Après une longue année, ce modeste manuscrit voit enfin le jour. Je le dédie à :

A mes chers parents, Ma Mère , Mon Père , et la femme de mon père .

Ma chère Grande Mère .

Mes chers frères , Mes chères honorables sœurs .

Mes chères amies et toutes ma famille sans exception.

Mon binôme Souad

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis
merci.*

Fatima

Table des matières

Résumé	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction	1

Partie 1 : Partie Bibliographique

Chapitre I

I.1. Généralités sur les boues	3
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Différents types de boues	4
I.1.3. Composition des boues résiduaires	4
I.1.4. La filière de traitement des boues	5
I.1.5. Caractéristique des boues	10
I.1.5.1. Siccité d'une boue	10
I.1.5.2. La teneur en matières volatiles en suspension (M.V.S)	10
I.1.6. Utilisation des boues	10
I.2. Provenance des boues étudiées au cours de ce travail	11
I.2.1. Présentation de la station d'épuration des eaux usées urbaines de « Beni Mered »	11
I.2.1.1. Traitement des Eaux	16
I.2.1.1.1. Nitrification et dénitrification	16
I.2.1.2. Traitement des boues	16
I.2.1.3. Contraintes soulevées au niveau de la station STEP de « Beni Mered »	18
I.2.2. Présentation générale du barrage de « Boukerdane »	20
I.3. Les Nitrates	22
I.3.1. Définition	22

I.3.2. Les caractéristiques physico-chimiques des nitrates	22
I.3.3. Domaines d'utilisation des nitrates	23
I.3.4. Origine de la pollution par les nitrates	23
I.3.5. Valeurs limites pour les nitrates	24
I.3.6. Effets des nitrates	24
I.3.7. Traitement des nitrates	26
I.3.7.1. Procédés biologiques de dénitrification	26
I.3.7.2. Elimination des nitrates par la technique d'adsorption	27

Partie 2 : Matériels et méthodes

Chapitre II

II.1. Introduction	28
II.2. Traitement physique des boues résiduaires urbaines	28
II.3. Caractéristiques des boues (adsorbants)	30
II. 3.1. Teneur en matière sèche (MS)	30
II.3.2. Mesure de la siccité de boues	31
II.3.3. Mesure de l'humidité de la boue	31
II.3.4. Mesure du potentiel d'hydrogène (pH)	31
II.3.5. Détermination de la conductivité électrique (CE)	31
II.3.6. Détermination du point de zéro charge (PZC)	32
II.3.7. Analyses structurale	33
II. 3.7.1. Diffraction des rayons X (DRX)	33
II. 3.7.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	33
II.4. Les différents produits chimiques utilisés.....	34
II.4.1. Propriétés des nitrates	36
II.4.2. Établissement de la courbe d'étalonnage	37
II. 5. Etude de la cinétique d'adsorption	38
II.5.1. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption du nitrate :	38
II.5.2. Influence du pH de la solution de nitrate	40
II.5.3. Effet de la masse d'adsorbant	41
II.5.4. Effet de diamètre de l'adsorbant	41
II.5.5. L'effet de la concentration initiale des nitrates	42

II.6. Traitements chimiques	42
II.6.1. Elimination des carbonates par attaque HCL	42
II.6.2. Élimination des matières organiques par attaque H ₂ O ₂	43
II.7. Adsorption des nitrates sur les boues calcinées et traitées chimiquement pour les eaux provenant du barrage Boukerdane (Sidi Amar)	44

Partie 3 : Résultats et discussions

Chapitre III :

II.1. Préparation des adsorbants	45
III.2. Caractérisation des boues	46
III.2.1. Caractérisation physico-chimiques	46
III.2.1.1. Analyse granulométrique	46
III.2.1.2. Teneur en matière sèche (MS), Siccité, et Taux d'humidité	46
III.2.1.3. Acidité des boues calcinées	48
III.2.1.4. Conductivité électrique des boues calcinées	48
III.2.1.5. Détermination du point de zéro charge (PZC)	48
III.2.1.6. Caractérisation des boues par diffraction des rayons X (DRX)	49
III.2.1.7. Caractérisation par spectroscopie FTIR des boues calcinées	51
III.3. Etude de l'adsorption du Nitrate sur les adsorbants préparés	52
III.3.1. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du nitrate sur les boues calcinées	52
III.3.1.1. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption	54
III.3.1.2. Effet du pH sur la cinétique adsorption	55
III.3.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant	56
III.3.1.4. Effet de diamètre de l'adsorbant sur l'adsorption du nitrate	57
III.3.1.5. Effet de la concentration initiale de nitrate sur l'adsorption	58
III.4. Adsorption du nitrate sur les boues traitées chimiquement par HCl et H ₂ O ₂	59
III.4.1. Application du protocole d'adsorption d'élimination de nitrate sur les boues calcinées pour une eau autre que l'eau contaminée	60
III.4.2. Analyse d'une eau du barrage de Boukerdane	62
III.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption	63
III.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	64
III.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre	64

III.6. Isotherme d'adsorption	66
III.6.1. Modèle de Freundlich	66
III.6.2. Modèle de Langmuir	67
Conclusion générale	70
Références bibliographiques	
Annexe A : Mode Opératoire de dosage nitrate	

Liste des abréviations

Abs : Absorbance

AgNO₃ : Nitrate d'argent

CAG : Charbon actif en grains

CE : Comité européennes

°C : Degré Celsius

cps.mn-1 : Coups par minute

JORA : Journal officiel de la république algérienne

Kg/tMS : kilogramme par tonnes de matière sèche

KWh/tMS : Kilowattheure par tonnes de matière sèche

M. Min : Matières minérales

N-NH₄⁺ : Azote ammoniac total

N-NO₂⁻ : Azote de nitrite

N-NO₃⁻ : Azote de nitrate

NO₂⁻ : Nitrite

pH : Potentiel d'hydrogène

PR : Poste de relevage

R₂ : Coefficient de corrélation

STEP : Station d'épuration des eaux usées urbaines

UV-Inv : Ultra Violet- Invisible

Uv-Vis : UltraViolet- Visible

µm : Micromètre

Liste des figures

Figure I.1: Différents types de boues dans un procédé de traitement par boues activées	3
Figure I.2: Les étapes de traitement des boues	5
Figure I.3: Station d'épuration des eaux usées de Beni Mered	11
Figure I.4: Entrée de l'eau brute (poste de relevage)	13
Figure I.5: le déshuileur /Déssableur	13
Figure I.6: Le Décanteur Primaire	14
Figure I.7: Le bassin Biologique (Bassin d'aération)	15
Figure I.8: Le décanteur secondaire ou le clarificateur	15
Figure I.9: différent de type des boues	17
Figure I.10: Tables d'égouttage et filtres à bandes presseuses (a, b)	18
Figure I.11: La présence de tension actif dans les eaux usées à l'entrées de la station.....	18
Figure I.12: Le dépôt des boues déshydratées, sable, et déchets au niveau de la STEP	19
Figure I.13: Barrage de Boukerdane	20
Figure I.14: La situation géographique du Barrage de Boukerdane.....	21
Figure I.15 : Le faciès chimique de l'ion nitrate	23
Figure I.16 : Le phénomène d'eutrophisation	24
Figure II.1: Différentes étapes de préparation des boues	29
Figure. II.2: Schéma représentatif des étapes de préparation des boues	29
Figure II.3: Montage expérimental de mesure (MS)	30

Figure II.4: Le conductimètre.....	32
Figure II.5: Le matériel d'Infra- Rouge (a : compresseur, b : appareil d'analyse)	34
Figure II.6: Structure chimique de NO_3^-	35
Figure II.7: Montage expérimental d'adsorption	40
Figure II.8: Mode opératoire du traitement chimique par HCl et H_2O_2	43
Figure III.1 : Les adsorbants préparés (a.b.c)	45
Figure III.2: Détermination du pH_{pzc} des boues calcinées	49
Figure III.3 : Le spectre des diffractions des rayons X de la boue brute séchée	50
Figure III.4: Spectre FTIR des boues calcinées	52
Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du nitrate	53
Figure III.6: Capacité d'adsorption de nitrate sur les boues calcinées en fonction du temps	55
Figure III.7: Capacité d'adsorption de nitrate sur les boues calcinées à 500C° en fonction du pH.....	55
Figure III.8: Capacité d'adsorption de nitrate en fonction de la masse d'adsorbant.....	56
Figure III.9: Capacité d'adsorption du nitrate en fonction de la taille des particules des Boues calcinées.....	57
Figure III.10: La capacité d'adsorption du nitrate sur les boues calcinées en fonction de l'augmentation de la concentration initiale.....	58
Figure III.11: Les boues brutes lavées par HCl et H_2O_2	59
Figure III.12: Concentration des composés azotés (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) du mois de Mars Pour une eau de sortie de la STEP Beni Mered.....	61
Figure III.13: Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du nitrate	64

Figure III.14: Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du nitrate sur les boues calcinées à 500°C	65
Figure III.15: Modélisation linéaire par la modèle de Freundlich	67
Figure III.16: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir.....	68

Liste des tableaux

Tableau I.1: Performances et consommation d'énergie des différentes techniques d'épaississement	6
Tableau I.2: Comparaison des différents types de techniques de déshydratation.....	9
Tableau I.3: Etat physique des boues	10
Tableau I.4: Principales caractéristiques du barrage de boukerdane	22
Tableau II.1: Propriétés des produits chimiques utilisés dans notre étude	35
Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques le nitrate de potassium KNO_3	36
Tableau II.3: Les Propriétés des différents produits chimiques utilisés	37
Tableau II.4: Conditions opératoires utilisées pour les boues à différentes valeurs de temps	39
Tableau II.5: Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de pH	40
Tableau II.6: Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de masse	41
Tableau II.7: Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de diamètre	41
Tableau II.8: Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de concentration initiale des nitrates	42
Tableau II.9: Conditions opératoires utilisées pour les boues traitées par HCL ou H_2O_2 .	43
Tableau III.1: Analyse granulométrique de la boue brute	46
Tableau III.2: Teneur en matière sèche (MS), Siccité, et Taux d'humidité des boues brutes	47
Tableau III.3 : Comparaison des capacités d'adsorption sur les trois boues étudiées en Fct du temps	53

Tableau III.4 : Conditions opératoires pour les différents paramètres d'adsorption étudiés	54
Tableau III.5 : Comparaison des résultats d'adsorption par les boues brutes traitées Chimiquement et celles calcinées à 500°C.....	60
Tableau III.6 : Caractéristiques de l'eau de barrage de Boukerdene	62
Tableau III.7 : Résultats d'adsorption trouvés pour l'eau du barrage Boukerdane en utilisant les différents types de boues	63
Tableau III.8 : Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption	66
Tableau III.9: Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption des boues calcinées à 500°C	68

Introduction

Une eau de bonne qualité entre dans la catégorie des besoins fondamentaux des êtres vivants. Cependant, l'existence d'une telle eau est devenue de plus en plus difficile en raison de la pollution à grande échelle causée par les secteurs agricole et domestique et activités industrielles générant des eaux usées contenant à la fois des polluants organiques et inorganiques.

L'utilisation fréquente d'azote est la principale source de pollution par les nitrates. En raison des activités minières, industrielles et agricoles, les nitrates et les phosphates sont en grande partie rejetés dans les systèmes aquatiques [1]. Les nitrates pourront exister en permanence dans les eaux de surface et souterraines en raison de leurs solubilités élevées et aussi aux mauvaises propriétés d'adsorption, ce qui est la raison de la difficulté dans l'élimination des nitrates [2]. L'accumulation de nutriments conduit à la rapidité de la croissance des plantes aquatiques et des algues, entraînant l'épuisement d'oxygène, une eutrophisation [3].

Les nitrates sont également dangereux pour la santé humaine ; ils peuvent causer une méthémoglobinémie infantile, le « bébébleu » syndrome ainsi que la génération de nitrosamines et de nitrosamides sont connus pour être cancérigènes [4].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer les nitrates la plus répandue est l'adsorption sur différents matériaux adsorbants tels que les boues résiduelles. Ces dernières résultent à partir des traitements des eaux usées et elles se composent en matière organique, phosphore ainsi qu'en oligo-éléments [5]. Selon un autre point de vue, l'augmentation de la quantité de boues d'épuration générée par une station d'épuration du fait de l'urbanisation et de l'industrialisation croissante est également considérée comme un problème mondial et nécessite une grande attention. Environ 50% du coût total du traitement des eaux usées est nécessaire pour l'élimination finale des boues. La réutilisation des boues est considérée comme une alternative attrayante et un meilleur moyen de se débarrasser de manière définitive et écologique. L'idée de

Réutiliser des déchets solides comme adsorbant a été étudiée par différents auteurs [6]. L'utilisation des boues d'épuration est un adsorbant prometteur, car son coût de production est faible et sa durabilité environnementale est élevée.

Le présent travail a pour objectif principal la valorisation d'un déchet industriel qui est représenté par les boues obtenues à partir de la station d'épuration des eaux usées de Beni Mered à Blida. Ces dernières ont été utilisées comme étant des adsorbants pour la dépollution des eaux contaminées ainsi les eaux provenant du barrage Boukerdanes (Sidi Amar). Durant cette étude plusieurs essais ont été réalisés afin d'obtenir les conditions optimales pour l'opération d'adsorption.

Ce manuscrit est présenté comme suit :

- ✓ Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur : les boues résiduaire d'une part et d'autre part, une description des lieux envisagés par cette étude à savoir :
 - La station d'épuration des eaux usées de Beni Mered où nous avons récupéré les boues résiduaire ;
 - Le barrage de Boukerdane à Sidi Amar situé à la wilaya de Tipaza et cela pour tester l'efficacité de notre méthode de travail et de valoriser cette eau destinée à la consommation humaine.
- La fin du chapitre I est dédiée aux généralités sur les nitrates et leurs toxicités vis à vis l'être humain.
- ✓ Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différents matériels et méthodes utilisées pour la préparation, la caractérisation des boues, ainsi la description des tests d'adsorption de nitrate à partir des eaux choisies sur les boues étudiées,
- ✓ Le dernier chapitre, consiste à illustrer l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus relatifs à l'adsorption des nitrates sur les boues.

Enfin, nous achevons par une conclusion générale qui présente l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

I.1.1. Généralités sur les boues

I.1.1. Définition

Les boues sont définies par le Comité Européen de Normalisation (CEN) comme «Un mélange d'eau et de matières solides, séparé par des procédés naturels ou artificiels des divers types d'eau qui le contiennent». Les boues sont issues du traitement des eaux usées domestiques ou industrielles [7], qui résultent de traitement des eaux usées. La figure ci-dessous représente les différents types de boues dans un procédé de traitement.

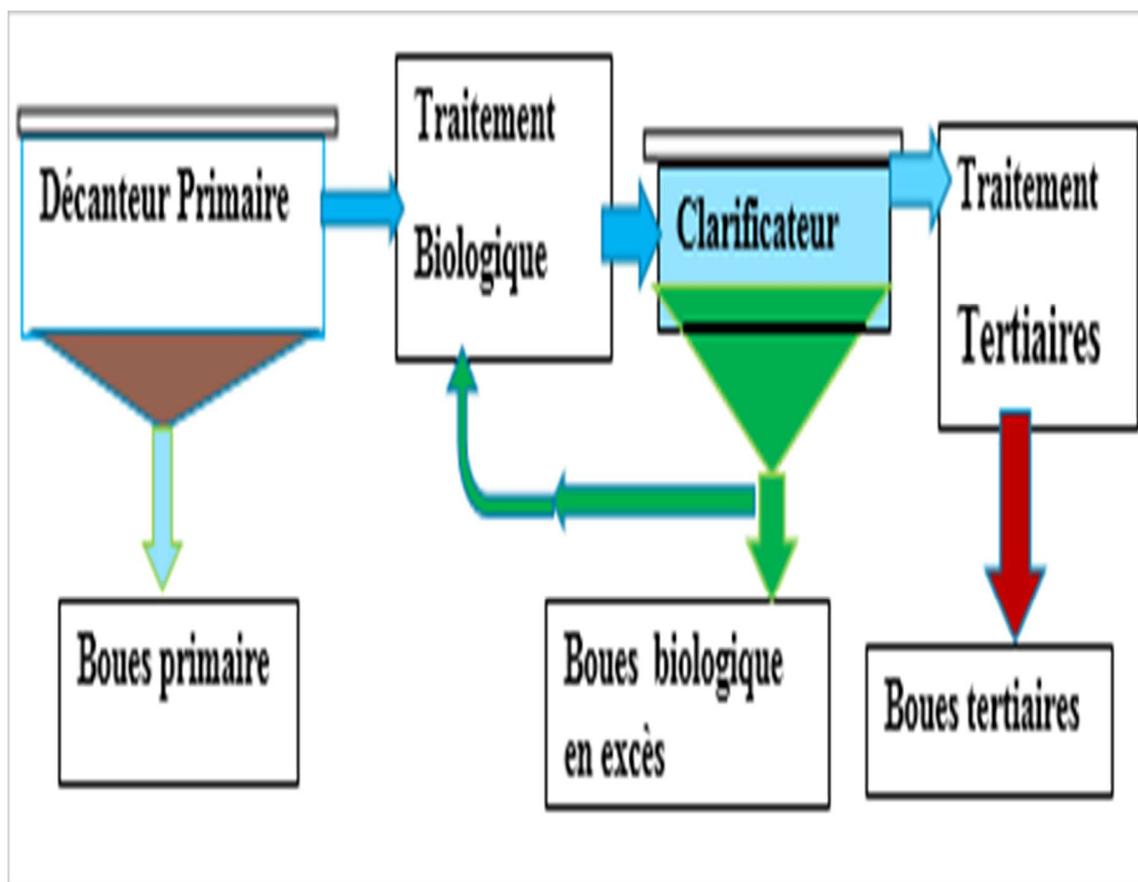


Figure I.1 : Différents types de boues dans un procédé de traitement par boues activées [8].

I.1.2. Différents types de boue

- ❖ **Les boues primaires** : récupération par simple décantation des eaux usées n'ayant par subit par de traitement. Elles sont très hétérogènes riches en matière minérale et contiennent 65% à 70% de matière organique, elles sont riches en eau environ 90 à 95%.
- ❖ **Les boues secondaires** : ce sont les boues issues du traitement biologique qui sont constituées essentiellement des bactéries.
- ❖ **Les boues tertiaires** : variantes des boues primaires sont obtenues par adjonction réactifs (sel de fer d'aluminium) visant à coaguler la fraction colloïdale de matière contenues dans les eaux usées [9].

I.1.3. Composition des boues résiduaires

La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration. Les boues résiduaires représentent avant tout une matière première composée de différents éléments [10] :

- **Matière organique** : la concentration en matière organique peut varier de 30 à 80 %. La matière organique des boues est constituée de matières particulaires éliminées par gravité dans les boues primaires, des lipides (6 à 19 % de la matière organique), des polysaccharides, des protéines et des acides aminés (jusqu'à 33 % de la matière organique) ...etc.
- **Eléments fertilisants et amendements** : les boues peuvent couvrir, en partie ou en totalité, les besoins des cultures en azote, en phosphore, en magnésie, calcium et en soufre. Les éléments en traces tels que le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel présents dans les boues sont aussi indispensables au développement des végétaux et des animaux.
- **Contaminants chimiques inorganiques et organiques** : ces mêmes éléments traces métalliques (cuivre, le zinc, le chrome et le nickel) peuvent se révéler toxiques à trop fortes doses. D'autres, tels que le cadmium et plomb sont des toxiques potentiels. Les contaminants chimiques se retrouvent dans les boues à de très grandes concentrations par rapport aux eaux usées.

- **Les micro-organismes pathogènes** : Les boues contiennent des milliards de micro-organismes vivants qui jouent un rôle essentiel dans les processus d'épuration. Seule, une infime partie est pathogène (virus, bactéries, protozoaires, champignons, helminthes, etc.).

I.1.4. La filière de traitement des boues

Les boues se présentent sous forme liquide (95 à 99% d'eau en moyenne) avec une forte charge en matière organique hautement fermentescible ainsi que des matières minérales. Ces caractéristiques sont problématiques quelle que soit la destination des boues et imposent la mise en place d'une filière de traitement [11]. Le traitement de la boue passe par les étapes suivantes indiquées par la figure suivante :

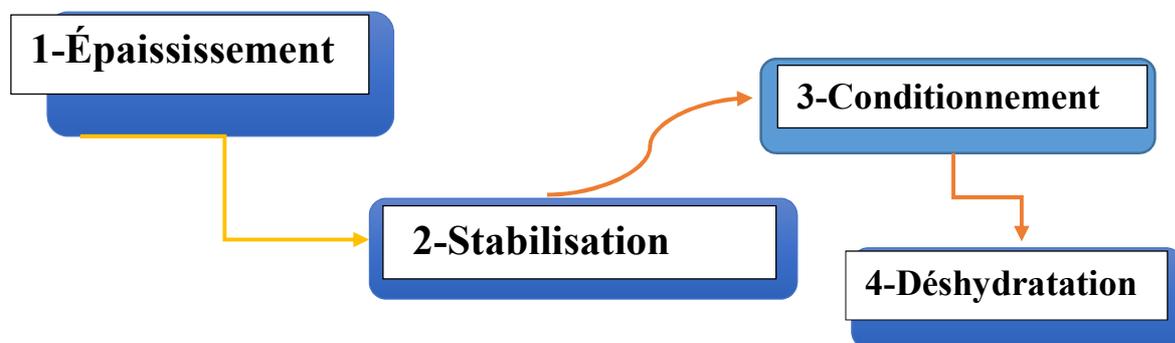


Figure I.2 : Les étapes de traitement des boues [11].

I.1.4.1. L'épaississement

L'épaississement est la première étape du traitement par concentration, il réduit le volume à transférer sur la filière et permet d'obtenir une boue dont la concentration varie de 15 à 100 g/L. L'épaississement peut être statique par voie gravitaire (décantation) ou dynamique par des moyens mécaniques (égouttage, flottation ou centrifugation).

❖ L'épaississement statique gravitaire

Il s'effectue par décantation dans une cuve cylindrique à fond conique, sous la seule action de la pesanteur, la boue épaissie est évacuée par le bas [12].

❖ L'épaississement dynamique

Il est réalisé sous l'action de forces mécaniques, et il s'effectue selon différentes méthodes :

- **Par flottation** : Le principe consiste à réduire la masse volumique apparente de la phase solide par adsorption ou absorption de bulles gazeuses pour en provoquer l'entraînement vers la surface avec une vitesse ascensionnelle qui, en modèle laminaire, sera donnée par la loi de Stokes. Ce procédé moins utilisé par rapport aux d'autres procédés.
- **Par égouttage** : Cet appareil à fonctionnement continu est placé directement au refoulement de la pompe d'alimentations en boues fraîches.
La boue, préalablement floculée au polymère de synthèse, est épandue sur un champ horizontal de grille fine raclée en permanence par des lames en caoutchouc.
- **Par centrifugation** : la boue floculée est épaissie sous l'effet de la force centrifuge. L'épaississement par centrifugation présente les inconvénients d'être lourds en investissement et en coût d'exploitation. Par contre, il a l'avantage de n'occasionner que peu de nuisances olfactives [13].

Le tableau I.1 présente à titre illustratif, une comparaison des différentes méthodes utilisées pour épaissir les boues.

Tableau I.1 : Performances et consommation d'énergie des différentes techniques
D'épaississement [14].

Types d'épaississement	Energie consommée [kWh/t MS]	Ose de polymère [kg/t MS]	Siccité [%]
Décantation gravitaire	10-20	-	1,5-2,5
Flottation	60-100	-	3,5-5
Centrifugation	150-300	5	4-6
Table d'égouttage	30-60	1.5	4,5-6

I.1.4.2. Stabilisation des boues

La stabilisation consiste à réduire le volume, le pouvoir fermentescible des boues (odeur) issues de l'épuration biologique, mais aussi à les pasteuriser afin d'éliminer les germes bactériens pour pouvoir les valoriser [15]. La stabilisation peut être biologique (voie aérobie), anaérobie ou chimique.

I.1.4.2.1. La stabilisation biologique

➤ La stabilisation aérobie

- ✚ Respiration des micro-organismes dans un bassin de stabilisation,
- ✚ Oxygénation par aération de surface ou insufflation d'air,
- ✚ Maintien d'une concentration en oxygène dissous d'au moins 2 mg/L,
- ✚ Concentration des boues de l'ordre de 15 à 20 g/L,
- ✚ Efficacité aléatoire en période hivernale (temps de séjour de 15 à 20 jours insuffisant).

➤ La stabilisation anaérobie : (ou digestion anaérobie)

Elle permet l'obtention d'une fermentation bactérienne complète de manière contrôlée dans un ouvrage appelé "Digesteur ». Les bactéries dégradent la matière organique en dioxyde de carbone et en méthane. La fermentation s'effectue en deux phases principales :

- ✚ Acidification ou fermentation acide,
- ✚ Méthanisation ou fermentation méthanique.

Ce procédé permet une réduction du taux de la matière organique jusqu'à 45% et aussi une réduction de la masse totale de boue de 15 à 30%. Cette boue plus homogène (disparition de corps fibreux) et plus diluée.

I.1.4.2.2. La stabilisation chimique

La stabilisation chimique se fait par ajout de la chaux aux boues. Ce traitement est efficace passe par un mélange intime de la chaux et boues.

- **Avant déshydratation** : La chaux est utilisée sous forme de lait de chaux préparé à partir de la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à une concentration entre 50 et 100 g/L.
- **Après déshydratation** : La chaux est utilisée sous forme de poudre (pulvérulente) à partir de chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou chaux vive CaO .

Les boues, ayant subies une stabilisation chimique, sont assez favorables en déshydratation, mais souvent difficiles à flocculer à cause des pH élevés (plus de 12). En milieu basique la fermentation est bloquée [8].

I.1.4.3. Conditionnement chimique

Avant l'étape de déshydratation proprement dite, un conditionnement de la suspension de boue par l'ajout d'un ou de plusieurs réactifs chimiques est nécessaire. Il a pour but de rompre la stabilité colloïdale de la boue et ainsi de faciliter la séparation de la suspension en deux phases : liquide et solide.

Le conditionnement chimique utilise des réactifs minéraux et/ou des polyélectrolytes de synthèse (floculant) dont l'ajout contrôle provoquent la coagulation et/ou la floculation de la suspension. Plus exactement, le conditionnement de la suspension de boue peut être effectuée dans des bacs agités en série : le premier servant pour le sel métallique et le second pour le floculant. Quelques fois (plusieurs fois), l'usage de polymère combinant les propriétés de coagulant et de floculant est utilisé. Dans ce cas, le conditionnement de la boue est réalisé dans un unique bac d'agitation. Les temps de séjour sont de l'ordre de 3 à 5 minutes, ce qui est suffisant pour permettre le grossissement des bio-substances. Il en résulte une agglomération des particules sous la forme d'un réseau tridimensionnel : les floes. La structure de ces floes est tributaire du type de/ou des réactifs utilisés. Les réactifs minéraux (sels de fer, sels d'aluminium, chaux...) engendrent des floes relativement fins et stables tandis que les polymères organiques (de type polyélectrolytes) conduisent à des floes volumineux [14].

I.1.4.4. Déshydratation mécaniques

La déshydratation qui correspond à une augmentation forte de siccité, modifie l'état physique des boues, celles-ci passant de l'état liquide à l'état pâteux ou solide. Ces procédés permettent de séparer une partie de l'eau de façon à obtenir des boues plus épaisses dans un volume plus faible. On dispose de plusieurs techniques mécaniques ou physiques que l'on peut appliquer sur les boues issues des décanteurs mais qu'il est préférable de faire précéder d'un conditionnement chimique ou thermique afin d'améliorer le rendement ou de diminuer le temps de séjour de la boue [13]. On distingue deux modes de déshydratation mécanique :

➤ La déshydratation sur décanteuse centrifuge

Elle utilise la force centrifuge pour accélérer la séparation solide/liquide. Dans la pratique, la boue floculée est injectée à l'intérieur du bol de la centrifugeuse via une canne d'injection. Le bol de la centrifugeuse tournant à une vitesse élevée (environ 3500 tr/min). Les particules subissent alors l'action de la force centrifuge et sont plaquées contre la paroi du bol dans la zone de clarification [14].

➤ **La déshydratation par filtration** : Il existe deux techniques à savoir :

Sur filtre à bande : la boue est déversée entre deux toiles filtrantes mises en rotation et progressivement rapprochées afin d'augmenter la pression de contact permettant d'éliminer l'eau au travers des toiles. Pour cela :

- ✚ L'utilisation de polymère est nécessaire,
- ✚ Demande une surveillance accrue du personnel,
- ✚ Permet d'atteindre des taux de siccité de l'ordre de 20 à 25 %,
- ✚ Consommation électrique faible,

Sur filtre à plateau : un filtre pressé est constitué de plateaux verticaux, évidés et recouverts d'une toile filtrante. Ces plateaux sont disposés en batterie et serrés les uns contre les autres par des vérins hydrauliques. Les chambres ainsi aménagées entre chaque plateau sont ensuite alimentées avec la suspension prétraitée, par l'intermédiaire d'une pompe haute pression. Une fois ces chambres remplies, l'introduction continue de la suspension à déshydrater provoque la montée en pression (jusqu'à 15 bars) à l'intérieur du filtre. En fin de cycle, lorsque la pression est maximale, les plateaux sont séparés afin d'évacuer les produits formés (phase de débatissage) [13].

Le tableau I.2 compare la rentabilité moyenne des différentes techniques (consommation énergétique, dosage de polymère et siccité finale) sur des boues mixtes à environ 4 à 5% de teneur en matières sèches.

Tableau. I .2 : Comparaison des différents types de techniques de déshydratation [14].

Types de Déshydratation	Energie consommée [kWh/tMS]	Dose de polymère [kg/tMS]	Siccité [%]
Centrifugation	30-60	5-8	16-20
Filtre à bandes	10-25	6	14-17
Filtre à plateaux	20-40	28-30% de chaux et 8 - 10% de FeCl ₃	30-35

I.1.4. Caractéristique des boues

I.1.4.1. Siccité d'une boue

La boue est constituée d'eau et de matières sèches (MS). Le pourcentage en eau représente l'humidité. Le pourcentage en matières sèches représente la Siccité comme ci indiqué par la formule ci-dessous (équation I.1.) [16]. Le tableau ci-dessous englobe les propriétés physiques des boues.

$$\begin{array}{l} \text{BOUES} = \text{EAU} + \text{MATIERES SECHES} \\ 100\% = \text{HUMIDITE (\%)} + \text{SICCITE} \end{array} \dots\dots\dots (I.1).$$

Tableau I.3 : Propriétés physiques des boues [17]

Etat	SICCITE (%)
Liquide	≤ 10%
Pâteux	12% à 25%
Solide	25% à 85%
Sec	> 85%

I.1.4.2. La teneur en matières volatiles en suspension (M.V.S)

Les matières sèches englobent des matières minérales et les matières organiques appelées aussi Matières Volatiles Sèches (MVS) selon l'équation ci- dessous.

$$\text{MS} = \text{MVS} + \text{M. Min} \dots\dots\dots(I.2).$$

- **MS** : matières sèches
- **MVS** : Matières Volatiles Sèches
- **M. Min** : matières minérales

Généralement, on exprime la concentration des MVS en pourcentage par rapport aux MS, dans ce cas on parle de Taux de MVS [16].

I.1.5. Utilisation des boues :

La valorisation agricole des boues résiduares peut être considérée comme le mode de recyclage le plus adapté pour rééquilibrer les cycles biogéochimique (C, N, P), pour la protection de l'environnement et d'un très grand intérêt économique. Elle vise à ménager les ressources naturelles et à éviter tout gaspillage de matière organique dû à l'incinération ou à l'enfouissement dans les décharges. Les boues résiduares peuvent ainsi remplacer ou réduire l'utilisation excessive d'engrais coûteux [10].



Figure I.3 : Station d'épuration des eaux usées de Beni Mered.

I.2. Provenance des boues étudiées au cours de ce travail

Le présent travail repose sur le traitement des eaux chargées en nitrates en utilisant des boues obtenues par la station d'épuration des eaux usées urbaines de Beni Mered comme adsorbants. Afin de bien mener cette étude nous avons jugé nécessaire de présenter quelque généralité sur la station. La figure ci-dessous représente la STEP.

I.2.1. Présentation de la station d'épuration des eaux usées urbaines de Beni Mered

La station d'épuration des eaux usées de Beni Mered fait partie des installations de protection de la wilaya de Blida. Cette station construite sur 6 hectares, traite les eaux usées issues de la ville de Blida. La station permettra de traiter les eaux usées du grand Blida (Ouled Yaïch, Béni Mered,

Bouarfa et Blida), et d'atténuer la pollution de la nappe phréatique de la Mitidja, et de certains cours d'eau, tel qu'Oued Béni Azza. Après l'achèvement des travaux de sa réhabilitation, la station de Béni Mered atteindra une capacité de traitement de 380.000 m³ équivalents habitants d'eaux usées. Une enveloppe de plus de 04 milliards DA a été consacrée à la réalisation de cet ouvrage hydraulique. La station d'épuration de Beni Mered est alimentée par deux postes de refoulement :

- Le poste de relevage (PR 18) avec un débit de 6200 m³/h pour l'horizon 2030,
- Le poste de relevage (PR 22) avec un débit 1000 m³/h pour l'horizon 2030.

Elle comprend 2 filières, l'une pour les eaux et l'autre pour les boues, son process est le suivant

:

- **Prétraitement** : composé de 4 lignes de dégrillage fin automatique et 3 lignes de dessablage/Déshuilage.
- **Traitement biologique** : En aval de prétraitement, Le procédé d'épuration par boues activées à moyenne charge a été retenu, les effluents à traiter biologiquement sont répartis sur trois files de traitement : Deux files existantes et une nouvelle file, chaque file se compose d'un :
 - Décanteur Primaire,
 - Bassin Aération,
 - Clarificateur et un poste recirculation / extraction des boues.
- Traitement de la contamination bactériologique par désinfection d'eau de javel, traitement des boues par extraction, mélange des boues, épaissement gravitaire, stabilisation aérobie, déshydratation mécanique par filtre à presse et stockage des boues déshydratées.

Les eaux ainsi assainies sont ensuite rejetées en milieu naturel ou réutilisées pour l'irrigation des terres agricoles dans le cadre de la réglementation en vigueur.

❖ L'arrivée des effluents

L'eau usée produite par le consommateur transite par plusieurs étapes avant d'être rejetée dans le milieu naturel. Ce cycle épuratoire débute par la collecte des eaux usées.

L'eau brute est acheminée vers la station depuis le PR 18. Ce poste a été mis en route depuis le mois de juin 2018. Les effluents actuels proviennent de la partie gravitaire et la partie

refoulement du PR Central qui a été mis en route depuis janvier 2019. La figure ci-dessous montre l'arrivée de l'eau brute.



Figure I.4 : Entrée de l'eau brute (poste de relevage).

❖ **Fonctionnement**

Le prétraitement : Vu l'irrégularité des débits entrants dans la station depuis le PR 18, les dérailleurs fonctionnent en mode volume. La totalité de ce débit est envoyée vers la file 1 de traitement. A présent dans le désableur et le déshuileur comme ils sont montrés par la figure I.5, dans cette opération, on récupère les graisses qui sont acheminées vers la bêche à graisse. Pour les sables, la décantation est très faible et les volumes de sables obtenus sont insignifiants.



Figure I.5 : le déshuileur /Dessableur.

Le décanteur primaire File 1 : le pont du décanteur primaire fonctionne en continu. Le faible débit favorise une décantation plus importante que prévue et un abattement prématuré de la charge. L'extraction des boues primaires se fait à l'aide des vannes télescopiques, puis renvoyées vers la bêche de mélange. La figure ci-dessous montre le décanteur primaire.



Figure I.6 : Décanteur primaire.

Le bassin biologique File 1 : les aérateurs fonctionnent en mode sonde. Le développement de la biomasse a été observé au début de mois d'octobre. Le procédé utilisé dans cette STEP et le procédé à boues activées (système biologique) où le traitement des eaux est réalisé par des microorganismes, les bactéries qui se nourrissent de matières polluantes, mais il faut leur apporter de l'oxygène (par des apports d'air) pour leur permettre d'assimiler les polluants. Suivant ce que l'on veut traiter, on utilise différentes bactéries soit pour :

- Traiter le carbone (transformer le carbone en CO₂),
- Transformer l'azote en nitrates puis les nitrates en azote gaz,
- Stocker le phosphore.

La séparation de l'eau traitée de la masse des bactéries (que l'on appelle « boues ») se fait dans un bassin spécifique : le "Clarificateur". Pour conserver un stock constant et suffisant de bactéries dans le bassin de boues activées, une grande partie des boues extraites du clarificateur est ensuite renvoyée dans le bassin. La plupart des stations d'épuration municipales fonctionnent selon ce principe. La figure I.7 représente le bassin biologique.



Figure I.7 : Le bassin biologique (Bassin d'aération).

Le clarificateur File 1 : Il extrait les boues biologiques pour réensemencer le bassin d'aération ou pour les épaisir avant leur transfert vers l'unité de traitement des boues. L'eau clarifiée parte dans l'émissaire de rejet qui la rend au milieu naturel. Le fonctionnement de la station est correct et la qualité en sortie est bonne. Le clarificateur est représenté par la figure ci-dessous.



Figure I.8 : Le décanteur secondaire ou le clarificateur.

I.2.1.1. Traitement des eaux

I.2.1.1.1. Nitrification et dénitrification

- **La nitrification** : est le passage de l'ammonium $N-NH_4^+$ en $N-NO_3^-$ en passant par la formation de $N-NO_2^-$ en présence d'oxygène et de bactéries spécifiques, celui-ci est fourni au niveau du bassin d'aération par les 4 aérateurs de surface. Cet apport en oxygène consomme de l'énergie.
- **La dénitrification** : contrairement à la nitrification, cette opération se déroule en absence d'oxygène, et transforme les NO_3^- (en passant par la formation des NO_2^-) en gaz N_2 éliminant ainsi une fraction importante d'Azote. Le bon contrôle de l'aération, donc des phases de nitrification et dénitrification, permet d'atteindre les objectifs de dépollution souhaités et une meilleure maîtrise de la qualité du rejet, car :
 - Une faible aération est synonyme de nitrification incomplète ce qui conduira à la présence des concentrations élevées en $N-NH_4^+$, NO_2^- et même la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biochimique en oxygène (DBO_5) dans l'eau rejetée.
 - Une très forte aération quant à elle empêche la dénitrification, empêchant ainsi la réduction des oxydes d'azote, en conséquence, de fortes concentrations de NO_3^- et NO_2^- se retrouvent dans le clarificateur emprisonnées dans les boues. Une dénitrification sauvage se déroulera au sein même du clarificateur causant la remontée de boues voire même leur départ périodique avec l'eau épurée dégradant ainsi la qualité du rejet (turbidité et matière en suspension (MES)). Notons que le fonctionnement optimal est celui qui permet d'éliminer toutes sortes de composés azotés en consommant le moins d'énergie.

I.2.1.2. Traitement des boues

Depuis le début de mois d'octobre 2018, les boues issues de décanteur primaire File 1 et les boues biologiques de la file 1 sont mélangées, épaissies et déshydratées. Il a été créé un système de tuyauterie avec un maillage par vannes pour passer le bassin de stabilisation des boues qui n'est pas encore opérationnel. Ainsi les boues sont collectées dans une bache en sortie de stabilisateur puis envoyées vers l'atelier de déshydratation.

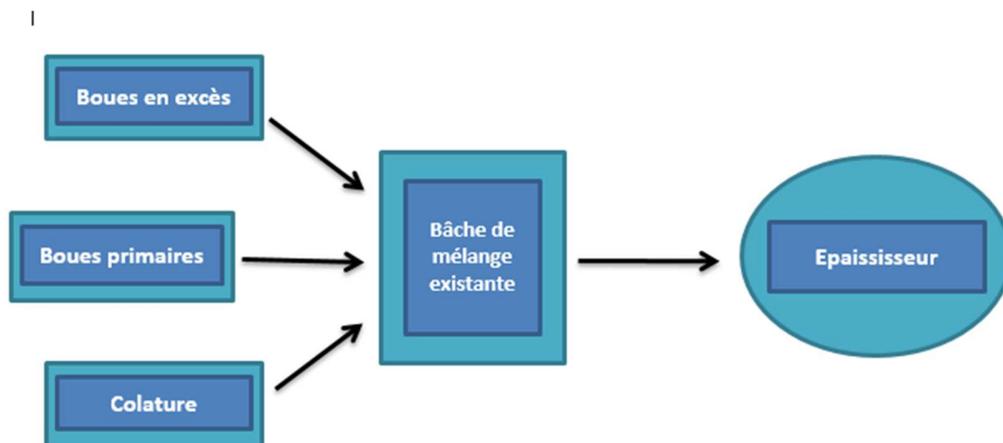


Figure I.9 : Différents types de boues [18].

✚ Epaissement des boues

L'épaissement des boues se fait gravitairement au niveau de l'épaisseur, ce procédé permet de concentrer les boues en consommant peu d'énergie. Ce dernier est alimenté actuellement depuis la bâche de mélange qui comprend les boues primaires, les boues en excès et le poste colature. La figure ci-dessous représente les différents types de boues.

✚ Stabilisation des boues :

La stabilisation aérobie des boues a pour but la réduction de matières organiques dans la masse globale des matières à un taux voisin de 60%. Cette réduction s'effectue par une aération de la boue sans apport de substrat carboné, ceci favorisant une auto-synthèse de la masse cellulaire, donc une dégradation de la masse organique. La période de traitement des boues lors d'une stabilisation aérobie est de 15 jours en moyenne et 14 jours en pointe à 12 °C. La stabilisation sera effectuée dans deux bassins similaires ayant un volume de 3559 m³. L'aération des boues est assurée par huit turbines verticales dont le rendement d'oxygénation retenu est de 1,9 kg O₂ en conditions standards. La concentration en matières sèches des boues stabilisées doit être supérieure (> 22 g/L) et le rendement de la réduction des MVS doit être supérieur (> 43 %). La stabilisation n'est pas encore fonctionnelle à 100% dans la présente station.

✚ Déshydratation des boues :

L'atelier de déshydratation a été dimensionné pour un fonctionnement de 16 h par jour, 6 jours par semaine pour une concentration moyenne des boues de 21g/L. La déshydratation des boues est assurée par 4 combinés tables d'égouttage (figure I.11) et filtres à bandes presseuses.



Figure I.10 : Tables d'égouttage et filtres à bandes presseuses (a, b) [18].

Les boues aspirées dans les ouvrages de stabilisation sont refoulées vers l'atelier de déshydratation. Elles sont floculées par injection d'un polymère en tête de chaque machine, ce qui permet d'améliorer la formation des floes. La déshydratation doit assurer une siccité $> 20\%$.

I.2.1.3. Contraintes soulevées au niveau de la station STEP de Beni Mared

Durant notre présence au niveau de la station e Beni Mared, nous avons constaté deux points à savoir :

- L'existence des composés polluants dans les eaux usées :

Présence de chrome, tensioactifs et sulfure avec des concentrations très élevées, ces composés son probablement dus aux rejets illicites des industriels du coin (VENUS, Usine d'huile d'olive ...) Pour ces cas de figures, ces effluents ont été filtrés par by-pass où l'eau brute dans ce cas sera rejetée directement dans le milieu naturel (el oued de Beni Azza) sans passer par aucun traitement afin d'éviter la perturbation de la biomasse dans les bassins biologiques.

A titre d'exemple la figure ci-dessous représente la présence de tensioactif dans les eaux usées à l'entrée de la station.



Figure I.11 : la présence de tensioactif dans les eaux usées à l'entrée de la station.

- **Absence de zone de décharge** : demande rejetée par le Centre d'enfouissement technique CET de Beni Mered pour évacuer les sous-produits issus de traitement (déchets, sables, boues...). Le séchage et le stockage à l'air libre des boues où la quantité est de plus en plus augmentent, ce qui pose des problèmes d'hygiènes à long terme. La figure suivante montre la zone de décharge de la station de Beni Mared [18].

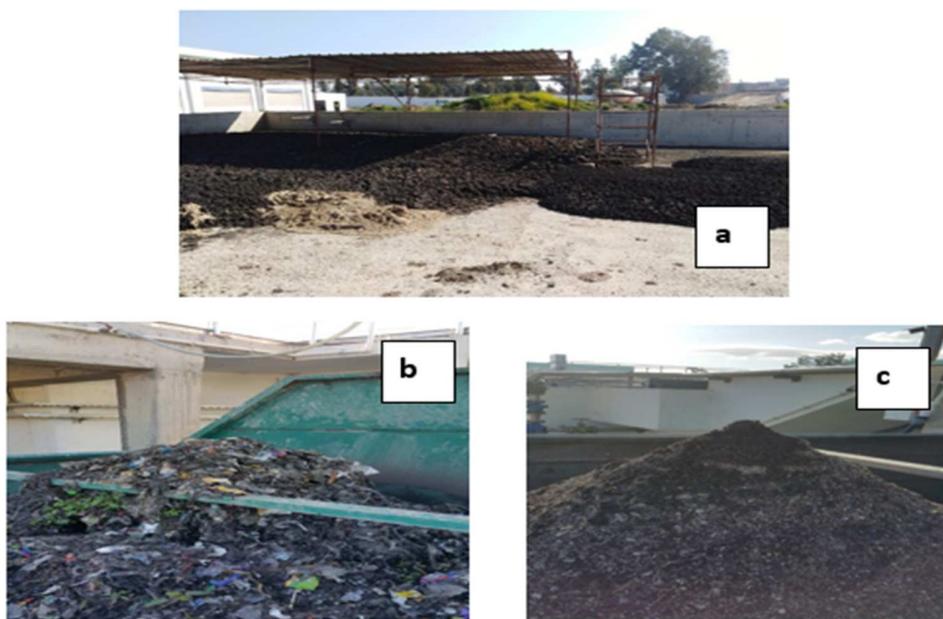


Figure I.12 : Le dépôt des boues déshydratées, déchets et sables au niveau de la STEP
(a, b, c) [18].

I.2.2. Présentation générale du barrage de Boukerdane

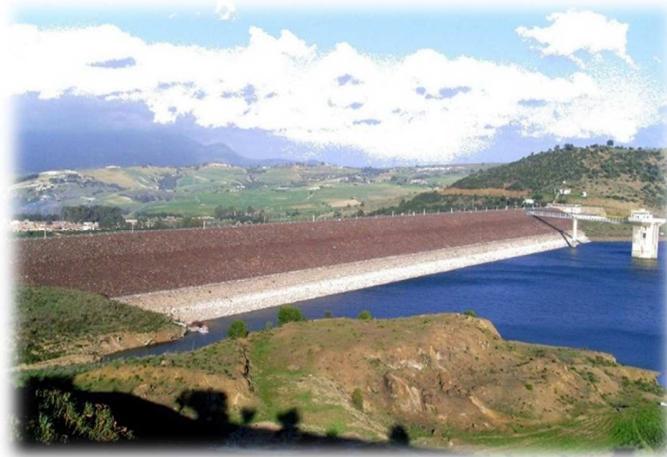


Figure I.13 : Barrage de Boukerdane [19].

Afin de bien mener cette étude et valoriser les boues utilisées dans ce travail comme des adsorbants, nous avons jugé nécessaire de tester une autre eau (autres que les eaux contaminées essentiellement étudiées au cours de cette étude), nous avons estimé de mettre la lumière sur l'eau de barrage de Boukerdane en mesurant le taux de nitrate et cela en utilisant notre méthode de travail.

Le barrage de Boukerdane est situé dans la partie nord-ouest de la grande plaine de la Mitidja, à environ 1,3 Km du village de Sidi-Amar (wilaya de Tipaza) aux coordonnées géographiques : 36° 30' Nord et 2° 20' Est (Figure I.15). Ce barrage est implanté dans une zone de collines s'étendant en direction Est-Ouest. Au Nord, il est distant de 11 Km de la méditerranée et au Sud, il est délimité par la montagne de Bou-Maad.



Figure I.14 : La situation géographique du Barrage Boukerdane (Tipaza)

L'aire de la retenue du barrage de Boukerdane au niveau normale est de 563 hectares avec une altitude de 119,5 m présentant une capacité totale de la retenue de 101,5 millions de m³. Le barrage de Boukerdane est construit sur le lit de l'oued El-Hachem. Ce dernier, qui présente les caractéristiques d'être un cours d'eau pérenne, est issu de la confluence des deux oueds : oued Fedjana et oued Menacer (Boukadir). L'eau s'écoule lors de la période hivernale, contrairement à la période estivale où les débits se trouvent considérablement diminués. A l'amont de l'oued et à proximité du village de Sidi-Amar, le projet de barrage de Boukerdane a été réalisé. Les travaux ont pris naissance en 1992 et la mise en eau du barrage (débit d'exploitation) s'est fait en 1996. Le barrage est conçu pour l'irrigation de la Mitidja ouest et l'alimentation en eau potable de la wilaya de Tipaza. A partir de l'année 2002, il participe au renforcement de réseau d'alimentation en eau potable d'Alger, dans le cadre du projet de sécurisation d'alimentation d'Alger en eau potable. La morphométrie ou la forme du lac est caractérisée par les dimensions citées dans le tableau I.4. Les données morphométrique ont été fournies par le service d'exploitation du barrage de Boukerdane.

Tableau.I.4 : Principales caractéristiques du barrage de Boukerdane [19].

Hauteur	longueur	Déversoir	Vidange de fond	Capacité actuelle	Apport moyen annuel
74,41	609,68 m	Seuil libre de 1000m ³ /s	150 m ³ /s	107 hm ³	35 hm ³

Le grand intérêt de l'étude de la qualité de l'eau du barrage Boukerdane sidi Amar vient de l'importance qu'elle est utilisée pour l'alimentation en eau d'irrigation la région de la Mitidja et l'alimentation en eau potable de la wilaya de Tipaza et Alger [19].

I.3. Nitrate

I.3.1. Définition

Les nitrates (NO_3^-) constituent la composante principale de l'azote inorganique (N-inorganique) ou minéral (N-Minéral), ce sont des ions naturels omniprésents dans l'environnement. Ce sont des produits de l'oxydation de l'azote, dans le cadre du cycle requis par tous les systèmes vivants pour la production de molécules organiques complexes, telles que les enzymes et d'autres protéines [20].

I.3.2. Les caractéristiques physico-chimiques du nitrate

Les nitrates sont des composés constitués d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62 g/mol. L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et il est généralement noté N- NO_3 . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique [21]. 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 [22]. Les nitrates présentent certaines caractéristiques qui permettent de mieux comprendre la teneur importante dans les eaux souterraines :

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

- ❖ La teneur en nitrate dans les nappes est donc influencée par les variations des apports avec un retard correspondant au temps de transfert [23]. La figure ci-dessous représente sente les aspects chimiques d'ion nitrate NO_3^- .

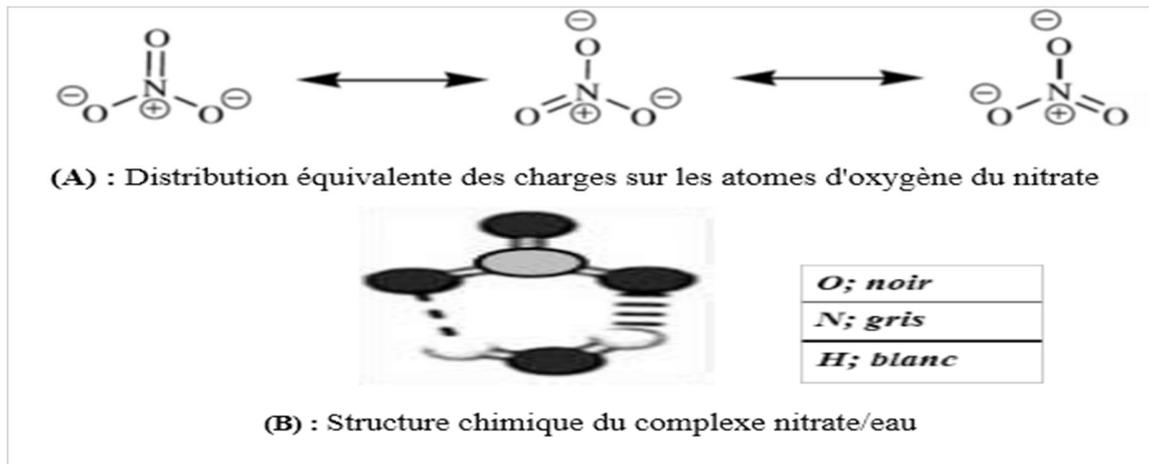


Figure I.15 : Le faciès chimique de l'ion nitrate [24-25].

I.3.3. Domaines d'utilisation des nitrates

Les sels de nitrate sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Ce sont également utilisés comme agents oxydants, dans la fabrication 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 [24-25].

I.3.4. Origine de la pollution par les nitrates

Les nitrates sont présents naturellement dans l'environnement, les ions nitrates et nitrites sont tous les deux des produits de l'oxydation de l'azote. Mais, l'ion nitrate étant relativement stable, la majorité des substances azotées de l'environnement ont tendance à se transformer en NO_3^- . Cette pollution provient principalement de l'agriculture (55%), suite à l'épandage de doses massives d'engrais azotés et des déjections animales qui sont très riches en nitrate, et des eaux résiduaires des collectivités territoriales (35%). Les 10% restants sont attribués aux activités industrielles avec notamment l'industrie alimentaire qui utilise les nitrites comme agents antimicrobiens dans les produits de salaison (viandes et saucisses) pour prévenir du botulisme [26].

I.3.5. Valeurs limites pour les nitrates

Au cours de ces dernières années, la réglementation environnementale pour les eaux de consommation est devenue stricte dans de nombreux pays, Nous citons quelques exemples pour les valeurs limites fixant les teneurs en nitrates dans les eaux potables.

- ❖ **Norme de l’OMS** : l’organisation mondiale de la santé a fixé à **50 mg/L** de nitrates comme valeurs limite dans les eaux destinées à la consommation humaine, **(OMS, 2008)**
- ❖ **Norme Européenne** : la valeur guide maximale de la communauté européenne pour les teneurs en nitrates est de **50mg/L**, tandis que la valeur recommandé est **25mg/L**, **(CE, 2003)**
- ❖ **Norme Américaine et Canadienne** : l’agence de protection de l’environnement des Etas –Unis et santé canada ont fixé la concentration maximale de nitrates de **45mg/L**, **(USEPA ,1991 santé canada, 2002).**
- ❖ **Norme Algérienne** : la norme Algérienne recommande une valeur maximale de **50 mg/L** de nitrates pour les eaux de boisson **(JORA, 2011).**

I.3.6. Effets des nitrates

- **Effets sur l’environnement**

Les ions nitrates représentent la deuxième cause d’eutrophisation des plans d’eau, qui peut mener à un développement incontrôlé des plantes et des microorganismes aquatiques et par suite, à l’étouffement de l’écosystème aquatique. L’eutrophisation, est liée principalement aux niveaux excessifs des nitrates et du phosphore dans ces eaux. L’eutrophisation se manifeste par une prolifération massive d’algues vertes et des cyanobactéries potentiellement toxiques, ce qui engendre une augmentation de la charge de l’écosystème en matière organique à dégrader [21]. La figure ci-dessous représente le phénomène d’eutrophisation.



Figure I.16 : Le phénomène d'eutrophisation [27]

- **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 reconnus 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 [24-25].

- **Effets cancérigènes**

Les nitrates sont susceptibles de présenter un risque lié à leur transformation en nitrites et éventuellement en nitrosamines dans le tractus digestif [28]. Environ 80 % des nitrosamines étudiés sont reconnus comme cancérigènes chez plusieurs espèces animales et donc suspectés de l'être chez l'homme par extrapolation [29].

- **Autres effets**

D'autres problèmes de santé liés au métabolisme des nitrates peuvent être rencontrés comme le cancer du côlon, les désordres thyroïdes, les infections respiratoires et les malformations congénitales [24-25].

I.3.7. Traitement des nitrates

L'élimination des nitrates peut être réalisée soit par traitements biologiques : dénitrification (hétérotrophe ou autotrophe) ; soit par traitements physico-chimiques : comme procédés d'adsorption.

I.3.7.1. Procédés biologiques de dénitrification

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. 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 [30].

- ❖ **Dénitrification hétérotrophe** : Ces bactéries réalisent la réduction des nitrates en l'absence d'oxygène. Elles ont une croissance rapide, sont peu influencées par la température ; elles nécessitent un pH de 7-8,2 et une teneur en oxygène inférieure à 0,5 mg/L. La dénitrification hétérotrophe est la réaction la plus utilisée dans les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle.
- ❖ **Dénitrification autotrophe** : de la même manière que précédemment, les nitrates sont réduits en azote gazeux dans des conditions anoxiques. Par contre, l'apport d'énergie se fait au moyen d'un substrat inorganique. L'une des substances inorganiques utilisées est le soufre, ce qui donne son nom au procédé « procédé soufre/ Chaux » ; le soufre jouant le rôle de donneur d'électrons la chaux servant à maintenir le pH [31].

I.3.7.2.Élimination des nitrates par la technique d'adsorption

Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour la réduction de nitrates des eaux contaminées. Nous citons dans ce qui suit quelques travaux réalisés dans ce domaine :

Les travaux Bekele [32] sur l'adsorption des nitrates avec une concentration initiale de l'ordre de ($C_0=250\text{mg/L}$) par la bentonite activée avec une dose de bentonite initiale de l'ordre de 2g/L. L'étude a montré que le maximum d'élimination des nitrates a été atteint avec un pourcentage de l'ordre de 80% après 90 minutes d'agitation. La bentonite utilisée dans ce travail a été activée par l'acide chlorhydrique (HCL) pendant 3 heures à une température de 80 °C.

Cho [33] et ses collaborateurs, ont trouvé que l'utilisation de charbon actif (CA) mélangé avec le polymère [3-(metharcycloylamino)propyl] triméthylammonium chloride, peut améliorer le

rendement de rétention des nitrates à plus de 45 % par rapport à l'utilisation du CA à l'état brut. Ce rendement diminue avec l'augmentation de la température de 25 à 45 °C.

Kheliel et ses collaborateurs [34] ont étudié la dénitrification des eaux souterraine de région d'elGhrous Biskra par des charbons actifs. Ils ont montré que l'efficacité d'adsorption des nitrates peut atteindre 39,89% pour une eau qui contient naturellement 61,05 mg/L de nitrates.

Moşneag [35] et ses coéquipiers 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.

Les travaux de Rezae et ses collaborateurs [36] ont montré que le charbon actif traité par Zn ou le ZnSO₄ est plus efficace que charbon actif à l'état brut. Le rendement d'élimination des nitrates sur les solutions synthétiques d'eau a été trouvé de l'ordre de 15% 60% 80% respectivement pour le charbon actif seul, charbon actif traité par ZnSO₄ et charbon actif traité par Zn.

II.1. Introduction

Dans cette étude, nous avons visé d'étudier l'élimination des nitrates à partir des eaux contaminées par adsorption en utilisant les boues obtenues par la station d'épuration des eaux usées urbaines de la région de Beni Mared à Blida comme des adsorbants. Les boues ont été traitées par séchage à l'air libre, par étuve et par calcination. Une fois, les conditions optimales seront fixées, nous avons essayé de tester une eau provenant du barrage de Boukerdane (Sidi Amar) afin d'avoir une idée sur la qualité de cette dernière.

Ce chapitre aborde, dans une première partie, le protocole de préparation des boues par traitement physique, puis la caractérisation physico-chimique et structurale de ses adsorbants en passant par la préparation de différentes solutions aqueuses du polluant choisi qui est le nitrate et cela en faisant le dosage de ce dernier en utilisant un spectrophotomètre UV-Vis. La deuxième partie concerne l'opération d'adsorption en étudiant différents facteurs clés y compris le temps de contact, le pH, la masse d'adsorbant, la taille des particules d'adsorbant et la concentration initiale. Afin de mieux comprendre le phénomène d'adsorption de nitrate sur les boues, nous avons essayé de modifier la morphologie des boues brutes par un traitement chimique afin d'éliminer une partie des matières organiques, et ensuite ces dernières ont été utilisées pour l'élimination des nitrates.

II.2. Traitement physique des boues résiduaires urbaines

On a prélevé les boues urbaines résiduaires du dépôt de la STEP qui ont été sous forme de pâte noire. Ensuite ces boues ont suivi 3 différents chemins :

- Tout d'abord, nous avons étalé les boues résiduaires urbaines prélevées en plein air afin de les sécher pendant une semaine ;
- Puis, Nous avons séché une partie des boues prélevées à 105 °C pendant 24h dans l'étuve
- Ensuite, une partie des boues séchées à 105°C ont été broyées par un mortier puis tamisées pour obtenir une granulométrie de 71µm. Les boues broyées ont subi des traitements thermiques (calcination) à une température optimale de l'ordre de 500°C dans un four moufle de marque de «Naber industieofenbau D-2804 Lilienthal Brener» pendant une heure.

Afin de bien mener cette étude, nous avons donc travaillé avec trois types de boues comme adsorbant à savoir :

- Boues séchées à l'air libre,
- Boues étuvées (sécher à l'étuve à 105°C),
- Boues calcinées à 500°C à l'aide d'un four à moufle [37-38].

Les figures II.1 et II.2 représentent le montage expérimental.



Figure II.1 : Différentes étapes de préparation des boues.

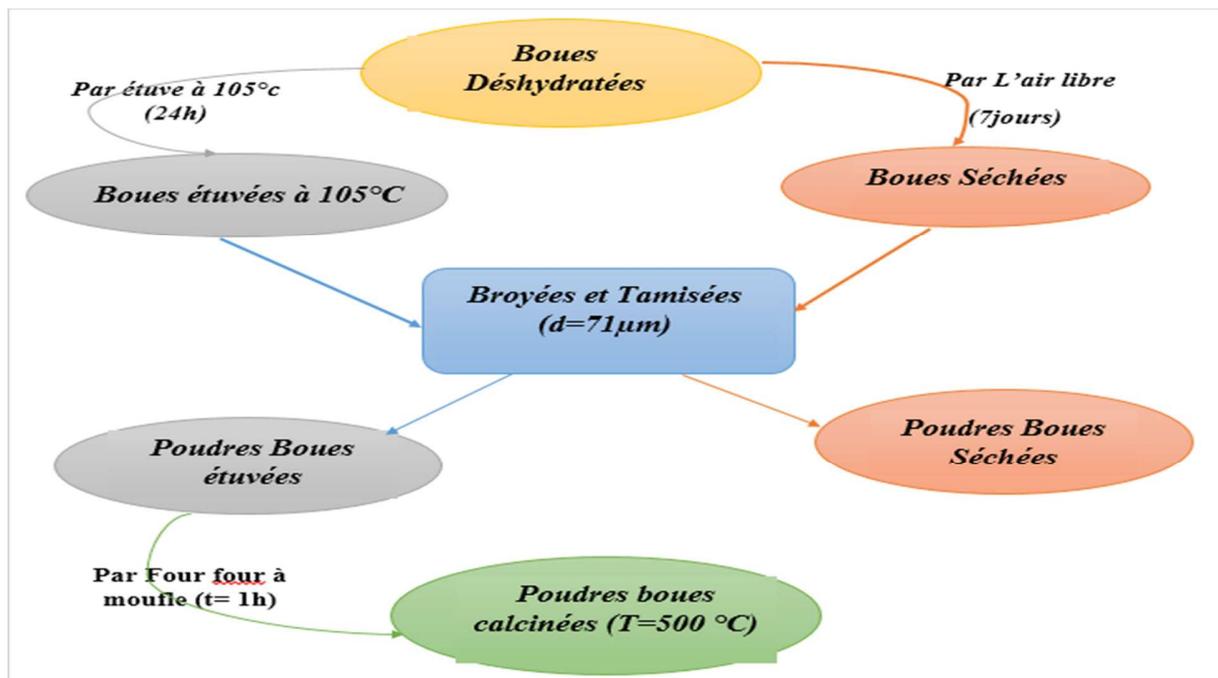


Figure. II .2: Schéma représentatif des étapes de préparation des boues.

II.3. Caractéristiques des boues (adsorbants)

Plusieurs caractérisations ont été effectuées dans le présent travail afin d'analyser les boues utilisées comme adsorbants et cela sur le plan morphologique ainsi que sur le plan structural. Les analyses réalisées en fonction des moyens mis à notre disposition sont les suivants : teneur en matière sèche (MS), mesure de la siccité, le taux d'humidité, mesure de pH, mesure de conductivité, la détermination du pH_{pzc} par dosage, la diffraction des rayons X (DRX), et l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II. 3.1. Teneur en matière sèche (MS)

L'expérience consiste (figure ci-dessous) à introduire dans un creuset, préalablement séché et pesé, une masse connue de boues déshydratées (boues brutes). L'ensemble (creuset + boues) a été séché dans une étuve à 105°C pendant 24h jusqu'à l'obtention d'une masse constante. Connaissant la masse initiale et la masse finale après la perte d'eau, la teneur en matière sèche est calculée par l'équation suivante [39] :

$$MS\% = \frac{m_S - m_V}{m_R - m_V} * 100 \dots\dots\dots (II.1)$$

Avec :



m_V : la masse du creuset vide (en g).

m_R et **m_S** sont les masses respectives du creuset rempli de boues avant et après séchage (en g).

Figure II.3 : Montage expérimental de mesure (MS)**II. 3.2. Mesure de la siccité de boues**

La siccité est le pourcentage massique de matière sèche, elle est évaluée par la quantité de solide restant après le séchage à 105C° pendant 2h selon le pourcentage suivant [18] :

$$S\% = \frac{m_1 - m_{c.v}}{m_0 - m_{c.v}} * 100 \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec :

$$m_0 = (m_p - m_{c.v})$$

$$m_1 = (m_{b.s} - m_{c.v})$$

S : siccité de la boue%

m_p : masse initiale prélevé de sortie de la presse à boue,

m_{b,s} : masse de la boue sèche après le séchage,

m_{c.v} : la masse de coupelle vide,

II. 3.3. Mesure de l'humidité de la boue

L'humidité est un paramètre qui montre la teneur en eau contenue dans la boue selon l'équation suivante [16] :

$$H\% = 100\% - S\% \dots \dots \dots (II.5)$$

II. 3.4. Mesure du potentiel d'hydrogène (pH)

Le protocole opératoire [40] consiste à peser 0,5 g de boues calcinées à 500°C dans un bécher puis à les diluer en ajoutant 50mL de l'eau distillée, Le pH est mesuré après 1 heure d'agitation à température ambiante.

II. 3.5. Détermination de la conductivité électrique (CE)

Une quantité de 0,5g [40] d'échantillon des boues calcinées à 500°C ont été pesés dans un bécher au quel, il a été ajouté 50mL d'eau distillée. Le mélange a été agité pendant 1 heure puis filtré directement et la conductivité électrique a été mesurée dans le filtrat obtenu à l'aide d'un conductimètre de marque de HANNA Instruments (EC215).



Figure II.4 : Le conductimètre

II. 3.6. Détermination du point de zéro charge (PZC)

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la charge nette de la surface de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [41]. Ce qui est le cas avec les boues calcinées à 500°C.

Mode opératoire [42] :

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (0,1N) ou de soude (0,1N) de volume (100mL), pour ajuster le pH de 2 ; 4 ; 6 ; 7 ; 8 ; 10 ; 12 à la température ambiante, on y additionne 0,1g de l'échantillon à étudier avec un volume de 100 mL d'eau distillée. L'ensemble a été laissé sous agitation pendant 15 minutes et le pH final a été noté en utilisant un pH mètre de type InoLab pH Level 1.

Ces réactions sont décrites uniquement par l'équation de conservation de masse basée sur les réactions des groupements hydroxyles de surface, déterminées par analogie avec les composés amphotères [43].



Soit respectivement pour un ajout d'acide ou de base :

$$Q_S = \frac{(Ca + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots\dots\dots (II.2)$$

$$Q_s = \frac{(-Cb + [OH^-] - [H^+])}{m} \dots \dots \dots (II.3)$$

Avec : $[OH^-] = 10^{-pH}$; $[H^+] = 10^{-14+pH}$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_s : Charge de surface en mol. L⁻¹. g⁻¹ (mg.g⁻¹).

Ca : Concentration d'acide ajoutée en mol.L⁻¹.

Cb : Concentration de base ajoutée en mol.L⁻¹.

m : Prise d'essai en g.

Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue correspond au pH_{PZC} du matériau.

II. 3.7. Analyses structurale

II. 3.7.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide ; dite aussi analyse structurale. L'analyse des matériaux par diffraction des rayons X est réalisée grâce au diffractomètre dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [44] avec $\lambda = 2d \sin \theta$.

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54181 \text{ \AA}$)

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

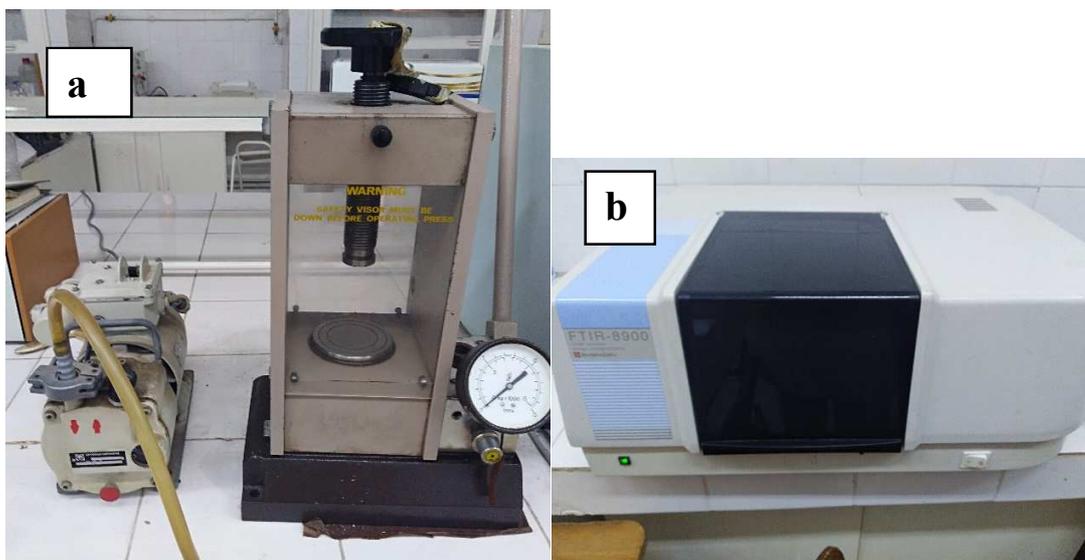
L'appareil utilisé dans cette étude est de marque Perkin Elmer de Diffractogramme de diffraction des rayons X (XRD) des nano-composites étudiés. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10 et 80°.

II. 3.7.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique spectroscopique FTIR est l'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de

Fourier (FTIR) de modèle «JASCO 4200», piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4 Cm^{-1} . Les spectres FTIR ont été enregistrés dans la région allant de $4000\text{-}400 \text{ Cm}^{-1}$ [45].

Une pastille de 1 cm de diamètre a été fabriquée en mélangeant environ 1mg de la poudre de boue calcinée finement broyée avec quelques milligrammes de Bromure de potassium (KBr). Le mélange homogénéisé est mis dans un moule et elle a été soumise à une compression pour former une pastille. Cette dernière est introduite dans l'appareil pour être analysé et le spectre a été



obtenu.

Figure II.5 : Le matériel d'Infra-Rouge (a : compresseur, b : appareil d'analyse)

II. 4. Propriétés des nitrates

Substances chimiques naturelles (Figure II.6) qui entrent dans le cycle de l'azote. Le nitrate est beaucoup utilisé dans les engrais inorganiques et les explosifs, comme agent de conservation des aliments et comme substance chimique brute dans divers procédés industriels. Le nitrate représente la plus stable des deux formes de l'azote, mais sous l'action microbienne, il peut être réduit en nitrite (NO_2^-), qui est la forme la plus toxique [46].

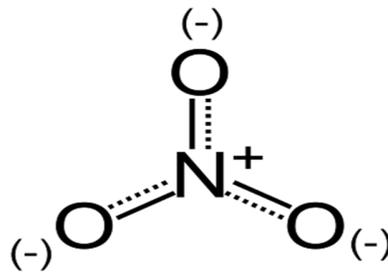


Figure II.6 : Structure chimique de NO_3^- [46].

❖ **Les différentes formes de nitrate**

- Le nitrate d'argent,
- Les solutions de nitrates (nitrate de calcium, nitrate de sodium),
- Le nitrate d'amyle,
- Le nitrate de potassium (adsorbat utilisée). Le tableau ci-dessous englobe ses différentes propriétés.

Tableau II.1: Les Propriétés physico-chimiques le nitrate de potassium KNO_3 [47].

Propriétés	Formule brute	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	PKa	γ_{max} (nm)	Mm (g/mol)	Solubilité
Nitrate de potassium	KNO_3	333 à 334	400	-1,4	520	101,10	357g/L à 25°C

II. 5. Les différents produits chimiques utilisés

Le tableau ci-dessous englobe les propriétés des produits chimiques utilisés dans notre étude.

Tableau II.2 : Les Propriétés des différents produits chimiques utilisés

Réactifs	Propriétés	Provenances
Acide Chlorhydrique	Formule : HCl Masse molaire 36,461g/mol Pureté : 32% Densité : 1,16	Droguerie Gysels
Soude	Formule : NaOH Masse molaire : 39,9971 g/mol	Brenntag S.A
Hydrazine	Formule : NH ₂ -NH ₂ H ₂ SO ₄	Merck Schuchardt OHG et Panreac
Acide Sulfanilique	Formule : H ₂ N SO ₃	Analar
Naphthylamine	Formule : C ₁₀ H ₇ NH	Panreac
Éthylènediaminetétraacétique (E.D.T.A)	Formule : C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ masse molaire : 1292,2426 g/mol	Biochem Chemopharm
Acétate de Sodium	Formule : NACOO-CH ₃ , 3H ₂ O	PanreacQuimica
Nirate de Potassium	Formule : KNO ₃	Carl Roth GmbH + Co KG Schoemperlenstr
Acétone	Formule : C ₃ H ₆ O Masse molaire : 100g/mol	PanreacQuimica
Peroxyded'hydrogène	Formule : H ₂ O ₂	Jeulin SA
Acide Sulfurique	Formule : H ₂ SO ₄ Masse molaire : 98,078 g/mol Densité : 1,84 Pureté : 96%	MerckKGaA, Allemagne
Nitrate d'argent	Formule : AgNO ₃	Ranchet

II. 6.1. Établissement de la courbe d'étalonnage [48] :

- **Préparation de la solution mère de nitrate 100mg/L**

Dissoudre 0,1631g de Nitrate de potassium préalablement séché au dessiccateur et compléter à 100mL par de l'eau distillée.

- **Solutions étalons**

Prendre successivement : 1 ; 2 ; 3,5 ; 10 ; 20 ; 40mL de la solution mère de nitrate de potassium et compléter chaque prélèvement à 100 mL par de l'eau distillée. On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement : 1 ; 2 ; 3 ; 5 ; 10 ; 20 ; 40 mg /L de nitrates.

- **Préparation des solutions de travail** (le mode opératoire détaillé est détaillé en Annexe A). Le tableau ci-dessous englobe les différents constituants pour le dosage de nitrate.

Tableau II.3 : Les différents constituants pour le dosage de nitrate.

Solutions	Réactif utilisés
a) Mélange réducteur à préparer au Moment de l'emploi	-2,5mL de la solution de sulfate de cuivre - 2,5mL de la solution d'hydrazine - 100 mL eau distillée
b) Solution de Soude NaOH à 0,05M (Conserver en flacon brun)	- 5mL par 100 d'eau distillée.
c) Mélange colorant (Conserver en flacon brun)	-2mL d'acétone - 4mL d'acide sulfanilique - 4mL d'E.D.T.A - 4mL d'acétate de sodium - 4mL d'&-Naphthylamine - 100 mL eau distillée

A l'aide d'un spectrophotomètre UV de type "SHIMADZU UV SEPECTROPHOTOMETER, UV-1800". On a fait un balayage entre 400 et 700 nm. Sur la base de la longueur d'onde maximale d'absorption de nitrate, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de pouvoir estimer les concentrations des solutions traitées. La détermination de la concentration des nitrates a été effectuée par dosage spectre-photométrique dans le domaine de visible à la longueur d'onde appropriée $\lambda_{\max}=520$ nm.

II. 7. 1. Etude de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique consiste à déterminer le temps de contact (le temps de pseudo-équilibre) dans lequel s'adsorbe une quantité maximale de nitrate et de déterminer la concentration optimale et le pH optimum. Le protocole expérimental de la cinétique d'adsorption consiste à introduire dans une série de flacons de 180 mL des mêmes masses de boue de 0,1 g auxquelles sont ajoutés des mêmes volumes de la solution fille de nitrate (50 mL) de concentration initiale de 10mg/L. L'ensemble des flacons sont mises sous agitation, à une température ambiante, dans un secoueur à une vitesse de 350 coups par minute (cps.mn⁻¹).

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 5min à 6h de contact. Après filtration à l'aide d'un filtre à seringue les solutions sont analysées suivant le protocole de dosage de nitrate et l'absorbance a été mesurée par UV-visible. Les résultats de la cinétique obtenus sont exprimés sous forme de courbes donnant le rendement d'élimination en fonction du temps de contact et présentés dans la partie résultats et discussions. Les filtrats de différentes solutions prélevées et analysées à la longueur d'onde de 520 nm. Les tests d'adsorption ont été dupliqués et analysés deux fois. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.4.

Tableau II.4 : Conditions opératoires utilisées pour les boues à différentes valeurs de temps

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (g)	0,1
Temps d'agitation (h)	[5min à 6h]
pH	6,5
Diamètre (μm)	71

Les rendements d'élimination du nitrate sur les boues sont calculés directement à travers la relation suivante :

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) * 100 \dots \dots \dots (II. 6)$$

Où :

C_0 : Représente la concentration initiale du nitrate (mg .L⁻¹).

C_f : Représente la concentration finale de la solution du nitrate (mg .L⁻¹).

R : Rendement d'élimination du nitrate (%)

La quantité de produit adsorbée, exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \dots \dots \dots (II.7)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q_e : Quantité de micropolluant à l'équilibre par unité de masse de solide (en mg.g⁻¹)

C_0 : Concentration initiale (mg.l⁻¹)

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg.l⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

La figure ci-dessous représente le montage de l'adsorption.



Figure II.7 : Montage expérimental d'adsorption

II. 7.2. Influence du pH de la solution de nitrate

Pour l'optimisation du pH, une masse de boues calcinées (0,1 g) a été introduite dans un volume (50mL) de solution de nitrate de potassium dont la concentration initiale (10 mg/L.) L'adsorption a été effectuée à différentes valeurs de pH (le milieu acide et basique a été assuré par soit une solution de l'acide chlorhydrique (0,01N) ou bien une solution de soude de (0,01N)). Le temps a été fixé à 3h. L'adsorption a été effectuée à température ambiante. Les conditions opératoires sont représentées par les tableaux II.5.

Tableau II.5 : Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de pH.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (g)	0,1
Temps d'agitation (h)	3h
pH	[2 à10]
Diamètre (μm)	71

II. 7.3. Effet de la masse d'adsorbant

Pour l'optimisation de la masse des boues calcinées utilisées, on a introduit différentes masses du support 0,03 ; 0,1 ; 0,4 ; 0,6 à 1 g dans 50 mL d'une solution de nitrate de potassium à concentration de 10 mg/L, le pH est ajusté à 8. Après agitation qui a été assurée durant 3 heures (temps d'équilibre) à une vitesse de 350cps.mn⁻¹ et à une température ambiante. Les conditions opératoires sont représentées par le tableau II.6.

Tableau II.6 : Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de masse.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (g)	[0,03 à 1]
Temps d'agitation (h)	3h
pH	8
Diamètre (μm)	71

II. 7.4. Effet de diamètre de l'adsorbant

La taille des particules est un facteur important, qui affecte le rendement d'élimination. On a introduit pour chaque flacon 0,03g d'adsorbant avec 50 mL de solution de nitrate en variant le diamètre de l'adsorbant qui varie de 71 jusqu'à 1000 μm . Les conditions opératoires sont représentées par le tableaux II.7.

Tableau II.7 : Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de diamètre.

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (g)	0,03
Temps d'agitation (h)	3 heures
Diamètre (μm)	[71 ; 200 ; 500 ; 1000]
pH	8

II. 7.5. L'effet de la concentration initiale des nitrates

Il a été introduit une masse de 0,03g de boues calcinées dans un volume de solution nitrate 50mL, temps de contact est de 3 h, vitesse d'agitation est de 350cps.mn⁻¹, pH = 8 et température ambiante de 25°C. Des concentrations variables de l'ordre de " 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 14 ; 20 mg/L de NO₃⁻ ont été étudiées. Les conditions opératoires sont représentées par les tableaux II.8.

Tableau II.8 : Conditions opératoires utilisées pour les boues calcinées à 500°C à différentes valeurs de concentration initiale des nitrates

C_0 (mg /L)	[2 à 20]
V (mL)	50
m (g)	0,03
Temps d'agitation (h)	3 heures
Diamètre (μ)	71
pH	8

II. 8. Traitements chimiques

Les traitements chimiques effectués sur notre adsorbant sous forme de boues, permettent d'éliminer les carbonates d'une part et d'autre part les matières organiques. Ce traitement a été effectué dans le but d'augmenter le rendement d'élimination de nitrates sur les boues séchées.

II. 8. 1. Elimination des carbonates par attaque HCL : [49]

Il a été introduit 10 g de boues séchées à 105 °C, dispersées dans 500 mL d'HCL (1N), la solution est agitée pendant 4h à 70 °C puis centrifugée à 1200 tr/min pour séparer la phase liquide de la phase solide qu'on veut l'extraire, cette opération s'est répétée 3 fois.

Les boues obtenues ont été lavées par de l'eau distillée et testée par une solution de AgNO₃ jusqu'à l'élimination totale des chlorures. Le produit obtenu a été séché à une température ambiante.

II.8.2. Élimination des matières organiques par attaque H_2O_2 : [49]

Il a été introduit 10 g de boues séchées à 105 °C, dispersée dans 180 mL d'eau oxygéné (110v). Le mélange a été mis sous agitation pendant une nuit entière (12h), puis chauffé à 70 °C pendant 30 min. Un lavage avec l'eau distillée a été effectué ensuite une filtration par centrifugation a été faite. Le produit a été séché à température ambiante puis broyé.

La figure ci-dessous montre le mode opératoire du traitement chimique suivi :



Figure II.8 : Mode opératoire du traitement chimique par HCl et H_2O_2

Les essais d'adsorption des deux adsorbants traités chimiquement (par HCL ou H_2O_2) ont été réalisés dans les mêmes conditions optimales précédentes représentées par le tableau II.9 ci-dessous :

Tableau II.9 : Conditions opératoires utilisées pour les boues traitées par HCL ou H_2O_2

C_0 (mg /L)	10
V (mL)	50
m (g)	0,03
Temps d'agitation (h)	3h
pH	8
Diamètre (μ m)	Supérieur à 71

II.9. Adsorption des nitrates sur les boues calcinées et traitées chimiquement pour les eaux provenant du barrage Boukerdane (Sidi Amar)

Dans cette partie, nous avons examiné l'efficacité des boues issues de la station du Beni Mered à Blida pour éliminer les nitrates contenant dans les eaux provenant du barrage Boukerdane (Sidi Amar). Cette eau a été analysée en premier lieu par la détermination du pH, couleur, odeur, etc.

La procédure utilisée pour l'adsorption des nitrates sur les eaux du barrage est la même que celle utilisée dans l'adsorption du nitrate pour l'eau synthétique contaminée. L'opération consiste à mélanger des masses constantes d'adsorbant (boues calcinées, boues traité par HCL ou H_2O_2) une masse de l'ordre de 0,03 g avec des volumes constants de 50mL de l'eau de barrage à un pH du milieu de 8. L'ensemble a été agité à $350 \text{ cps} \cdot \text{min}^{-1}$ en utilisant le même secoueur pendant 3h. Les filtrats ont été analysés par UV-invisible à la longueur d'onde 520 nm.

III.1. Préparation des adsorbants

Pour cette étude, nous avons utilisé les boues d'épuration de la STEP de Beni Mered. Ces boues ont subi plusieurs traitements à savoir : séchage à l'air libre, séchage à l'aide d'une étuve à 105°C et une calcination à l'aide d'un four à moufle à 500°C. Les adsorbants sont présentés par la figure III.1. Cette dernière montre que ces derniers sont préparés sous forme de poudre après avoir les broyer et tamiser à l'aide d'un tamis de taille 71 µm.



a) Boues séchées à l'air libre



b) Boues séchées à l'étuve 105°C



c) Boues calcinées à 500°C.

Figure III.1 : Les adsorbants préparés (a.b.c)

III.2. Caractérisation des boues

Les boues ont été traitées par plusieurs mode de séchage. Une caractérisation physicochimiques a été effectuée en utilisant plusieurs tests. Aussi une caractérisation en utilisant des techniques performantes à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie FTIR a été aussi réalisée.

III.2.1. Caractérisation physico-chimiques

III.2.1.1. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des boues brutes broyées est donnée dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Analyse granulométrique des boues brutes

Granulométrie (μm)	71	200	500	1000
La capacité d'adsorption (mg/g)	11,43	5,53	2,04	0,75
Rendement d'adsorption (R%)	68,64	33,19	12,3	4,55

Comme le tableau montre, plus le diamètre est petit, plus le rendement R% est grand. La granulométrie utilisée pour toutes nos investigations sera 71 μm pour un rendement maximal.

III.2.1.2. Teneur en matière sèche (MS), Siccité, et Taux d'humidité

La valeur de la matière sèche MS, la siccité, et taux d'humidité des boues brutes sont données par le tableau III.2.

Tableau III.2 : Teneur en matière sèche (MS), Siccité, et Taux d'humidité des boues brutes

Température de séchage 105 °C		
Durée de séchage (heure)	2h	24h
MS (%)		<i>23,60%</i>
La siccité (%)	<i>70,50%</i>	
Taux d'humidité (%)	<i>29,50%</i>	

✓ La teneur en matière sèche (MS) obtenue dans les boues brutes est faible de l'ordre de 23%.

➤ **Mesure de la siccité des boues brutes**

✓ La siccité des boues obtenues est de l'ordre de 70,5 %, elle est supérieure à > 20% ce qui en accord avec la norme correspondante à la siccité des boues déshydratées appropriées à la STEP de Beni Mered.

➤ **Mesure le taux d'humidité des boues brutes**

✓ La valeur obtenue est de l'ordre de 29,5 %. On remarque que le taux d'humidité des boues est petit ce qui explique bien que les boues sont faiblement humide, elles contiennent une petite quantité d'eau dans leurs compositions.

III.2.1.3. Acidité des boues calcinées

Le pH est un paramètre qui mesure le degré d'acidité ou d'alcalinité des boues. Le pH des boues mesuré après 60 min de mise en suspension dans l'eau distillée, est de l'ordre de 9,41. Les boues étudiées possèdent un caractère alcalin.

III.2.1.4. Conductivité électrique des boues calcinées

La mesure de la conductivité électrique permet d'évaluer rapidement mais très approximativement la teneur en sels soluble dans les boues. Elle dépend de la quantité des sels ionisables . Les boues ont été mises en suspension dans l'eau distillée pendant 60 min. La valeur

de la conductivité trouvée a été de l'ordre de 181 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En effet, plus la teneur en matière sèche de l'échantillon est importante, plus le nombre de charges ajoutées dans l'eau est grand et plus la conductivité augmente et vice versa. [50]

III.2.1.5. Détermination du point de zéro charge (PZC)

Pour étudier la nature électrostatique de la surface des boues étudiées, nous avons tracé l'évolution de la variation de la quantité adsorbée Q en fonction du pH et cela pour les boues calcinées.

La suspension préparée a été maintenue sous agitation, à température ambiante. En traçant la courbe $QS = f(pH)$ puis à déterminer le point d'intersection entre cette courbe et l'axe des abscisses où la quantité QS (mg/g) est nulle ($QS = 0$), ce point correspond au pH_{PZC} de notre matériau.

La figure III.2 représente l'évolution de la charge de surface Q en fonction du pH pour l'adsorbant boues calcinées. Analysant la figure, le pH_{PZC} a été trouvé de l'ordre de 9,35 dans l'intervalle [4-9,35] . Lorsque le pH de la solution est inférieur à pH 4, les groupements fonctionnels de surface de l'adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, donc la surface est chargée positivement. Cependant, lorsque le pH de la solution est supérieur à 9,35 les groupements fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc la surface est chargée négativement [51].

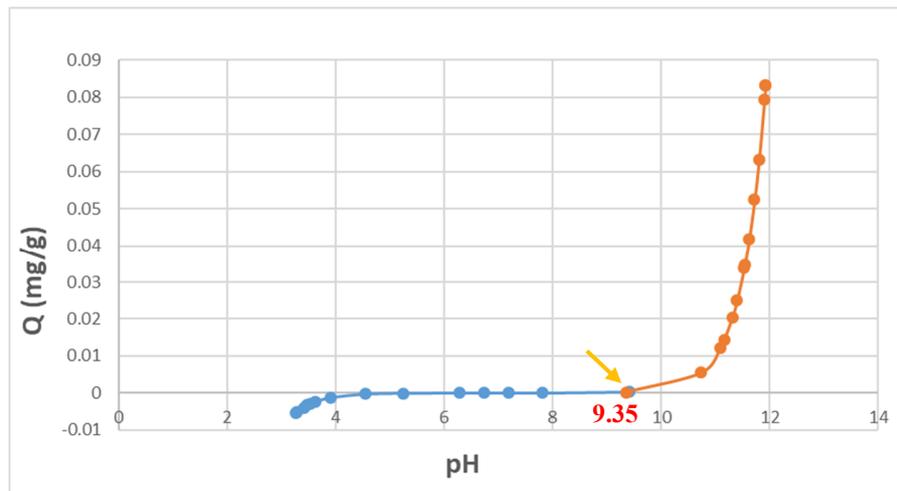


Figure III.2 : Détermination du pH_{pzc} des boues calcinées

III.2.1.6. Caractérisation des boues par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographie a pour but d'étudier la formation, la croissance, la structure interne et les propriétés physiques des cristaux. Cette propriété est exploitée dans les phénomènes de diffraction des rayons X permettant ainsi l'identification des équidistances des différents minéraux cristallins. Pour notre étude, nous avons utilisé la méthode des poudres. Selon cette dernière, un composé cristallin est caractérisé par les trois raies les plus intenses de son diffractogramme [52]. Le spectre de les diffractions des rayons X de la boue brute sèche à l'aire libre, étuvée à 105°C et calcinée à 500°C sont représentés sur la figure (III.3 a,b,c.) .

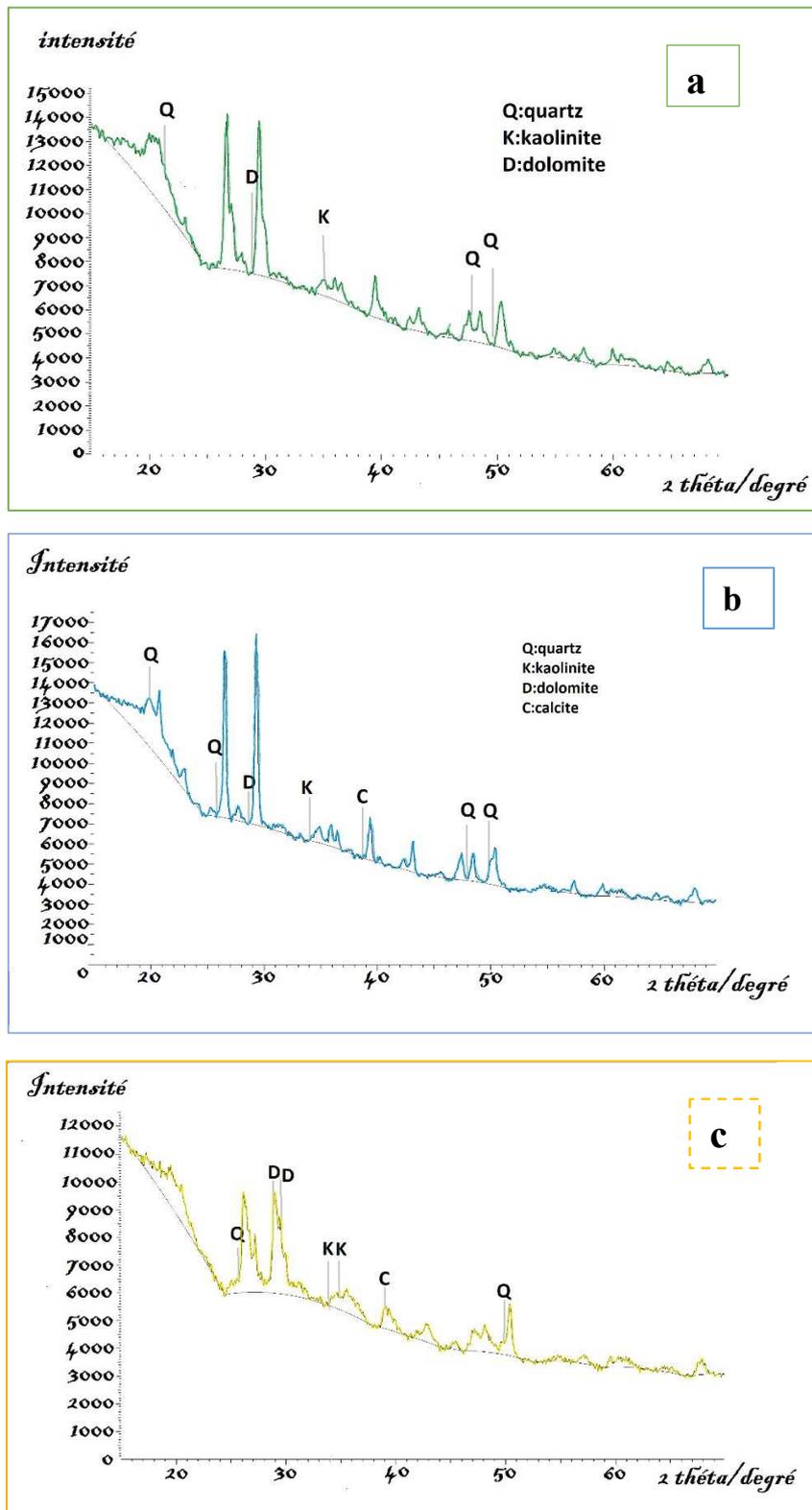


Figure III.3 : Le spectre de diffraction des rayons X des boues étudiés (a :B.sèches, b :B.étuvées, c :B.calcinées)

Il s'agit d'un matériau bien cristallisé. On peut ainsi identifier les phases minéralogiques : la kaolinite, la dolomite, le quartz (SiO_2) et la calcite (CaCO_3).

Par ailleurs, on note la présence des pics caractéristiques de : quartz à $2\theta = 50$ ($d = 1.81$ et 1.88 \AA), la Calcite (CaCO_3) à $2\theta = 39$ ($d = 2.29^\circ$), la Kaolinite à $2\theta = 35$ ($d = 2.26^\circ$), Dolomite à $2\theta = 29$ ($d = 3.02^\circ$), détaillés en Annexe B (a,b,c).

Généralement les boues renferment plusieurs phases comme l'hématite (Fe_2O_3) avec des quantités moindres de boehmite (AlOOH). D'autres minéraux qui pourraient être présents tel que la lithiophorite ($(\text{Al,Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$), la mordenite ($(\text{Ca, Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la gormanite ($(\text{Fe}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O})$), la nordstrandite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)...etc.[53].

III.2.1.7. Caractérisation par spectroscopie FTIR des boues calcinées

La spectroscopie FTIR permet de caractériser les groupements fonctionnels en identifiant les bandes d'absorption caractéristiques. Elle peut aussi vérifier le déplacement de leurs valeurs une fois mélangés. Cette variation peut être due à des modifications chimiques ou physiques induites par les interactions. La figure III.4 représente le spectre FTIR des boues calcinées.

Les bandes caractéristiques qui ont été détectées sur le spectre sont :

- Une large bande d'absorption située à 1311.5 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H et de l'eau adsorbée [54, 55].
- Deux bandes situées à 1635.52 et 1685.67 cm^{-1} sont dues aux vibrations du groupement carbonyle C=O (Des Amides) [55].
- Une bande située à 1037.63 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes

C-OH.

- Deux bandes à 1311.5 cm^{-1} et 1506.3 cm^{-1} caractérisent les groupements Nitro NO_2 [55].
- Deux bandes larges à 3417.63 cm^{-1} et 3473.56 cm^{-1} caractérisent les liaisons N-H (des Amides). [55].

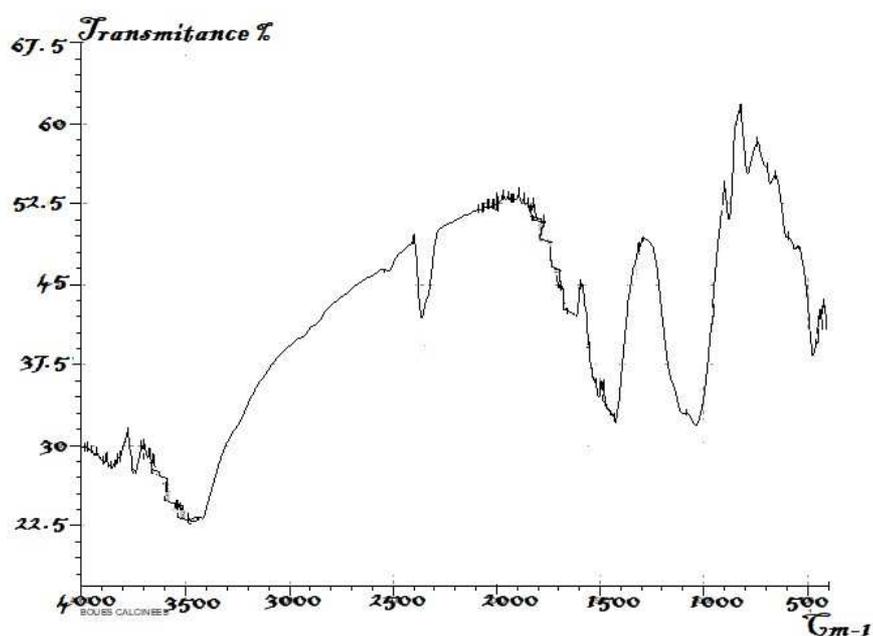


Figure III.4: Spectre FTIR des boues calcinées.

III.3. Etude de l'adsorption du Nitrate sur les adsorbants préparés

Des essais préliminaires d'adsorption ont été effectués sur les trois types de boues pour l'élimination de nitrate à partir des eaux contaminées. Afin de bien mener cette étude, plusieurs paramètres ont été déterminés à savoir : la cinétique d'adsorption, la masse d'adsorbant, le pH, la taille de particule de l'adsorbant et enfin la concentration initiale de l'adsorbat. La modélisation de la cinétique d'adsorption a été aussi déterminée ensuite une étude des isothermes a été aussi réalisée.

III.3.1. Détermination des conditions optimales de l'adsorption du nitrate sur les boues calcinées :

Une courbe d'étalonnage a été effectuée. la figure III.5 représente la courbe d'étalonnage de nitrate.

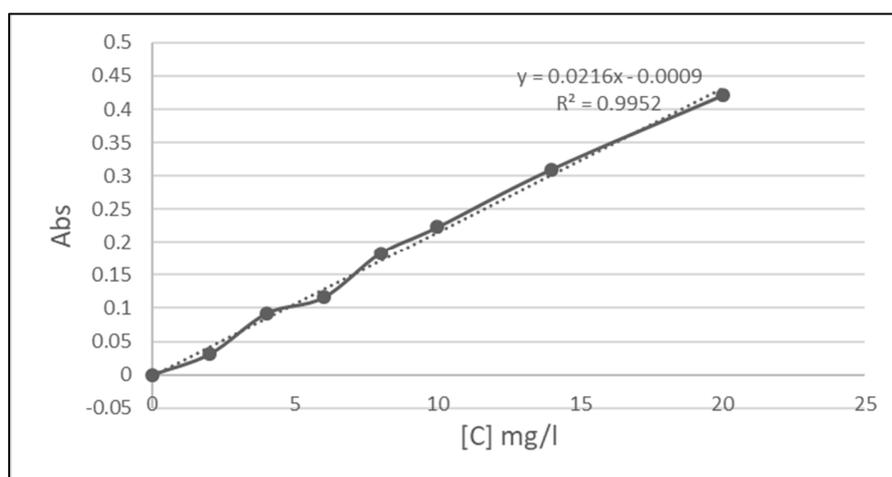


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du nitrate.

L'étude de l'adsorption du nitrate a été effectuée en batch. Tous les expériences ont été effectuées à température de 25°C en suivant le mode opératoire détaillé en AnnexeA, et en dosant les solutions obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis à la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm. Cette étude débute par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. Afin de mettre en évidence l'effet des différents paramètres, les expériences ont été réalisées en faisant varier un paramètre tout en maintenant les autres constants. Les conditions opératoires sont englobées dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Conditions opératoires pour les différents paramètres d'adsorption étudiés

Les paramètres variables	intervalle de variation
Temps (min)	5-360
Le pH	2-10
La masse (g)	0,03-1
Le diamètre du particule de l'adsorbant (μm)	71-1000
Concentration de solution (mg/L)	2-20

III.3.1.1. Effet du temps sur la cinétique d'adsorption

Le temps de contact est nécessaire pour évaluer l'adsorption du nitrate par les boues étudiées dans ses trois états (séchées à l'air libre (**S**), étuvées à 105°C (**E**) et calcinées à 500°C (**C**)). Afin d'établir le meilleur adsorbant parmi ces derniers, nous avons suivi la cinétique d'adsorption d'une solution de nitrate de concentration initiale de 10 mg/L en contact avec une masse de 0,1 g de boue (S, E, C) à un pH initial de la solution égal à 6,7. Les résultats obtenus sont tracés sous forme de la capacité d'adsorption en fonction du temps de contact $Q_t = f(t)$.

La figure III.6, représente la capacité d'adsorption du nitrate sur les boues (S,E,C) en fonction du temps, Les allures de ces courbes permettent d'évaluer la quantité du polluant adsorbée par les 3 adsorbants avec le temps optimal d'adsorption pour chaque adsorbant. On a constaté que la meilleure courbe est obtenue par les boues calcinées par rapport aux deux autres. Analysant la figure III.6, il a été remarqué une adsorption rapide dans les premiers temps de l'opération à partir de 5 min, en suite la courbe tende à se stabiliser avec une capacité d'adsorption de 3,31 mg/g, cette dernière est atteinte en 180 min (3h).

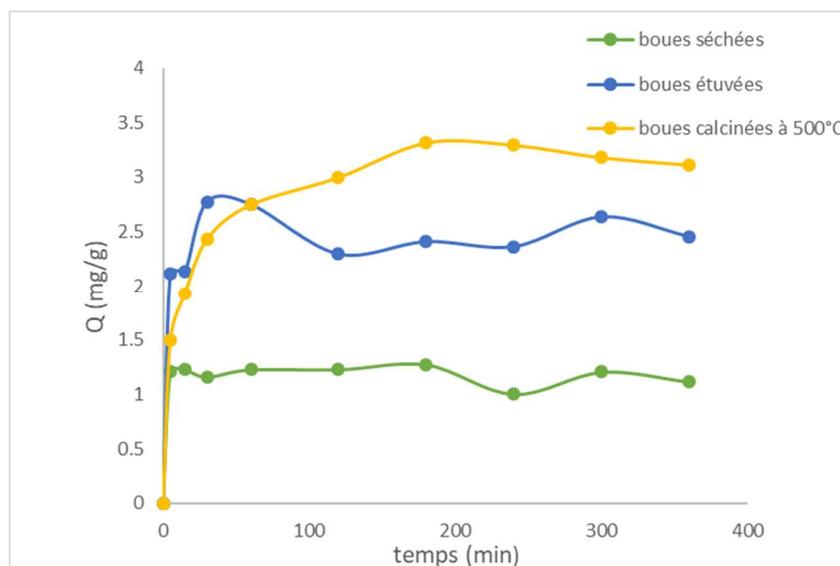


Figure III.6 : Capacité d'adsorption de nitrate sur les boues étudiées en fonction du temps.

Tableau III.3 : Comparaison des capacités d'adsorption sur les trois boues étudiées en Fct du temps

Temps (min)	0	5	15	30	60	120	180	240	300	360
Q mg/g (Boue S)	0	1,5	1,22	1,61	1,22	1,23	1,27	1	1,2	1,15
Q mg/g (Boue E)	0	2,11	2,43	2,77	2,75	2,29	2,40	2,36	2,63	2,45
Q mg/g (Boue C)	0	1,5	1,93	2,43	2,75	3	3,32	3,29	3,18	3,11

Les résultats trouvés ont montré que les boues traitées par une calcination ont donné le meilleur résultat, la raison pour laquelle on a choisi de travailler avec cet adsorbant pour le reste de cette étude.

III.3.1.2. Effet du pH sur la cinétique adsorption

Nous avons mesuré la quantité du nitrate adsorbée à différentes valeurs du pH (2, 4, 6, 8, 10) à température de 25°C en fixant le temps à 3h, la masse de 0.1g et la concentration initiale des nitrates à 10mg/L. Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.7.

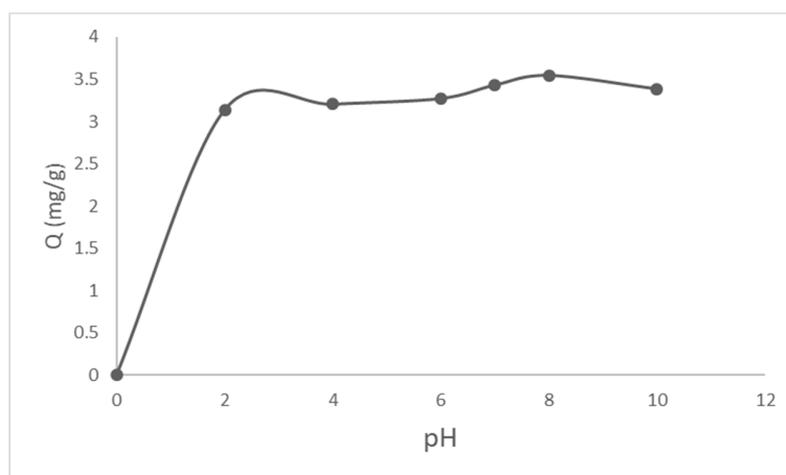


Figure III.7: Capacité d'adsorption de nitrate sur les boues calcinées à 500°C en fonction du pH.

Analysant, cette dernière, on constate une augmentation rapide de la capacité d'adsorption de nitrate lorsque le pH augmente jusqu'à la valeur de pH égal à 8. La capacité d'adsorption atteint son maximum avec une valeur de 3,54 mg/g au-delà de cette valeur l'allure commence à voir une

faible diminution jusqu'à un $\text{pH} = 10$. En constatant que l'adsorption de nitrate est favorisée dans un milieu faiblement basique, alors que le milieu fortement basique diminue la capacité d'adsorption.

III.3.1.3. Effet de la masse de l'adsorbant

Nous avons étudié l'évolution de la quantité adsorbée de nitrate sur les boues calcinées à 500°C en fixant les paramètres précédents ($t=3\text{h}$, $\text{pH}=8$ et concentration initiale= 10mg/L) à température de 25°C en variant la quantité d'adsorbant de $0,03$; $0,1$; $0,4$; $0,6$ et 1 g. La figure III.8 montre l'évolution de la quantité adsorbée de nitrate en fonction du temps.

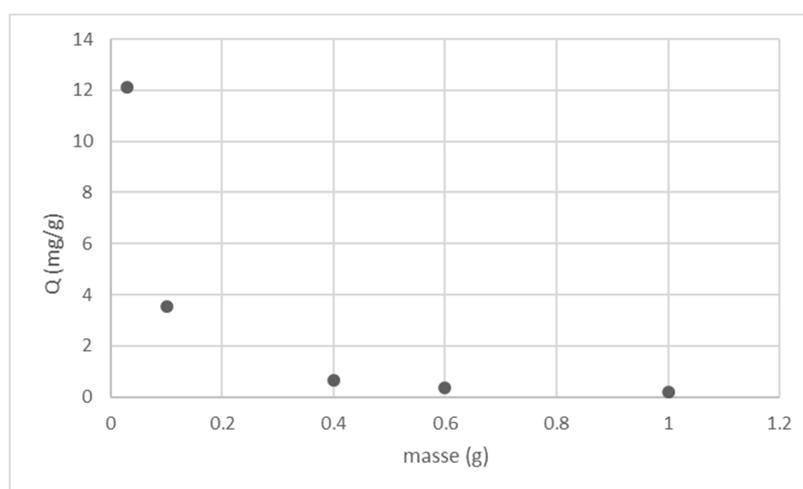


Figure III.8 : Capacité d'adsorption de nitrate sur les boues calcinées à 500°C en fonction de la masse d'adsorbant.

D'après cette dernière, on constate que la capacité d'adsorption du nitrate diminue en fonction de l'augmentation de la masse d'adsorbant, elle est maximale de l'ordre de $12,12$ mg/g pour une masse de $0,03$ g. Ce phénomène est peut-être expliqué par :

- Le nombre important du groupement fonctionnel dans les boues calcinées, à savoir les différents groupements d'hydroxydes de fer à savoir : la kaolinite, la dolomite et la calcite, l'existence de ces derniers implique que la surface de l'adsorbant est très encombrée ce qui conduit à une surface très chargée et cela défavorise l'adsorption de la molécule de nitrate qui est une molécule volumineuse. Il y a des agrégats de particules qui réduisent la surface totale du l'adsorbant et par conséquent diminuer l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cette même tendance a été rapportée par D.

Imessaoudene [56] dans l'étude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire.

III.3.1.4. Effet de diamètre de l'adsorbant sur l'adsorption du nitrate

Les essais d'adsorption de nitrate sur les boues calcinées à 500°C ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Afin de bien mener cette étude plusieurs solutions ont été préparées dans des flacons. En prenant des quantités de l'adsorbant égale à 0,03 g tamisées à différents diamètres (71, 200, 500, 1000) μm et mises sous agitation pendant 3h. La figure cidessous III.9 représente la capacité d'adsorption du nitrate en fonction du diamètre des particules des boues calcinées.

Analysant, la figure ci-dessous, on constate une diminution de la quantité adsorbée de nitrate en augmentant la taille de particule de l'adsorbant avec une capacité d'adsorption maximale égale à 11,44 mg/g à un diamètre de 71 μm . L'évolution de ce paramètre indique que la granulométrie de l'adsorbant influe sur l'opération d'adsorption du nitrate.

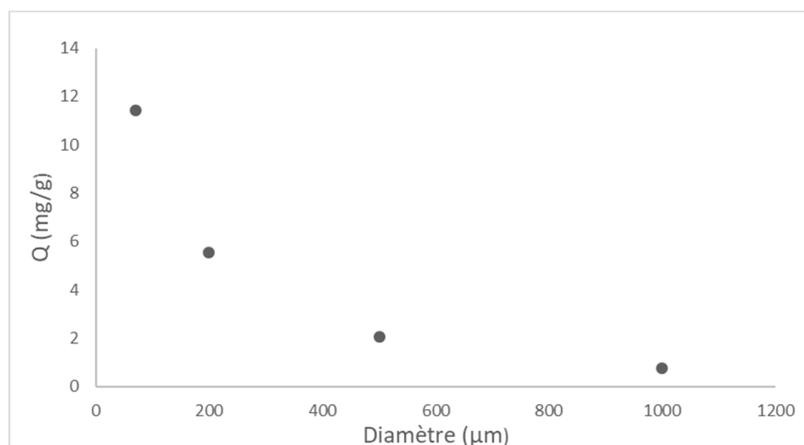


Figure III.9 : Capacité d'adsorption du nitrate sur les boues calcinées à 500°C en fonction de la taille des particules des boues calcinées.

III.3.1.5. Effet de la concentration initiale de nitrate sur l'adsorption

Les essais d'adsorption de nitrate sur les boues calcinées à 500°C ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires précédentes. Nous avons préparé plusieurs solutions du nitrate de

différentes concentrations qui varie de 2 à 20 mg/L dans des flacons de capacité de 50 mL. La figure III.10 représente la variation de la capacité d'adsorption en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de nitrate.

D'après cette dernière, l'allure de la courbe indique que le processus d'adsorption comporte un seul palier. La capacité d'adsorption augmente en fonction de l'augmentation de la concentration initiale de nitrate. La capacité d'adsorption maximale a été trouvée de l'ordre de 20.90mg/g et cela pour la plus grande concentration initiale étudiée qui est de 20 mg/L. Le résultat trouvé indique que l'état d'équilibre physico-chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat n'est pas encore atteint et pour le faire il faut augmenter encore la concentration de nitrate jusqu'à avoir la saturation de l'adsorbant. Sachant que notre travail a été effectué durant le mois de juillet et nous n'avons pas pu refaire les expériences.

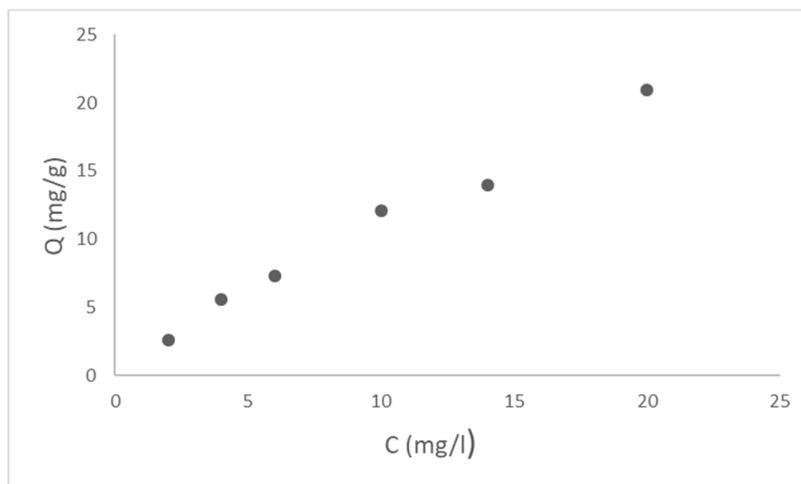


Figure III.10: La capacité d'adsorption du nitrate sur les boues calcinées en fonction de l'augmentation de la concentration initiale.

III.4. Adsorption du nitrate sur les boues traitées chimiquement par HCl et H₂O₂

Afin de bien mener cette étude, nous avons essayé de traiter les boues brutes obtenues à partir de la station d'épuration des eaux usées située à Beni Mared par un traitement chimique en utilisant soit l'acide chlorhydrique ou bien le peroxyde d'oxygène. Les boues sont composées par des matières organiques, des matières minérales et des impuretés. Dans le but d'étudier l'influence de l'élimination des carbonates sur l'élimination des nitrates, ce traitement chimique a été effectué. L'opération d'adsorption a été effectuée dans les mêmes conditions optimales que les boues calcinées à 500°C (t = 3h, pH = 8, m = 0,03g, d = 0,71µm, une concentration initiale de la solution de nitrate égale à 10mg/L et une température ambiante (le travail de traitement chimique a été réalisé en mois de juillet où la température dépassait 30°C dans le laboratoire, en gardant à l'esprit que les nitrates se dégradent rapidement à des températures élevées). La figure ci-dessous représente la morphologie des boues traitées soit par HCl ou H₂O₂.



Figure III.11: Les boues brutes traitées par HCl et H₂O₂.

Le tableau III.5 montre les résultats d'adsorption trouvés pour le traitement chimique comparé à ceux trouvés par des boues calcinées.

Tableau III.5 : Comparaison des résultats d'adsorption par les boues brutes traitées chimiquement et celles calcinées à 500°C.

Adsorbants	Boues calcinés à 500 °C	Boues traitées chimiquement par HCl	Boues traitées chimiquement par H₂O₂
La quantité adsorbée (mg/g)	11,44	1,86	2,25
Le rendement d'adsorption R%	68,7	11,2	13,5

Analysant le tableau III.5 ci-dessus, on constate que le traitement chimique des boues (dans le but d'élimination d'une partie de matière organiques) n'a pas donné des résultats satisfaisants comparé à la calcination qui a donné un rendement significatif égal à 68,7%.

III.4.1. Application du protocole d'adsorption d'élimination de nitrate sur les boues calcinées pour une eau autre que l'eau contaminée

Afin de bien valoriser les boues calcinées et bien montrer leur utilité et efficacité sur l'adsorption du nitrate pour une eau autre que l'eau contaminée. Nous avons essayé de traiter dans un premier lieu une eau d'un rejet de la station d'épuration de Beni Mered et dans un second lieu une eau de barrage de Boukerdane .

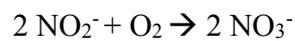
➤ Analyse d'un rejet de la STEP de Béni Mered

Ce présent travail a été effectué durant notre présence au niveau de la STEP de Béni Mered qui coïncide avec la période du 01/03/2019 au 31/03/2019. Ce stage nous a permis d'observer et d'analyser les effluents reçus au niveau de la STEP de Béni Mered. En profitant des méthodes et réactifs utilisés par le personnel de la STEP.

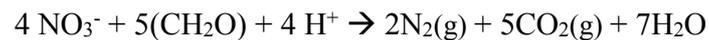
Le débit moyen reçu sur la STEP est de 7270 m³/j et représente 18% du débit nominal prévu Pour le dimensionnement (Soit 39 520 m³/j).

Dans le cas des effluents urbains, la bonne maîtrise de la qualité du rejet dépend du suivi des composés carbonés, azotés et phosphorés. En plus de la DCO et la DBO, il est impératif de suivre le cycle d'élimination de l'azote qui se fait via les réactions suivantes :

- Réaction de nitrification : (en présence d'Oxygène)



- Réaction de dénitrification : (en absence d'Oxygène)



NH₄⁺: l'Ammoniac , NO₃⁻ : Nitrate, NO₂⁻ Nitrite, N₂ : Azote gaz , O₂ : Oxygène , (CH₂O) : Matière organique , H⁺ : Hydrogène

Le suivi des concentrations des composés azotés en sortie de la STEP durant le mois de Mars est représenté par la figure ci-dessous, en remarquant que les concentrations de NH₄⁺ et NO₂⁻ sont proches de zéro tout au long du mois, ce qui révèle une très bonne nitrification (un taux de nitrification moyen de 98%), quant aux NO₃⁻, les concentrations sont élevées en sortie suite à une dénitrification incomplète car le temps d'arrêt de l'aération n'était pas suffisant, ce qui a d'ailleurs conduit à augmenter la concentration moyenne étant de 11,68 mg/L (taux de dénitrification moyen 69%).[18]

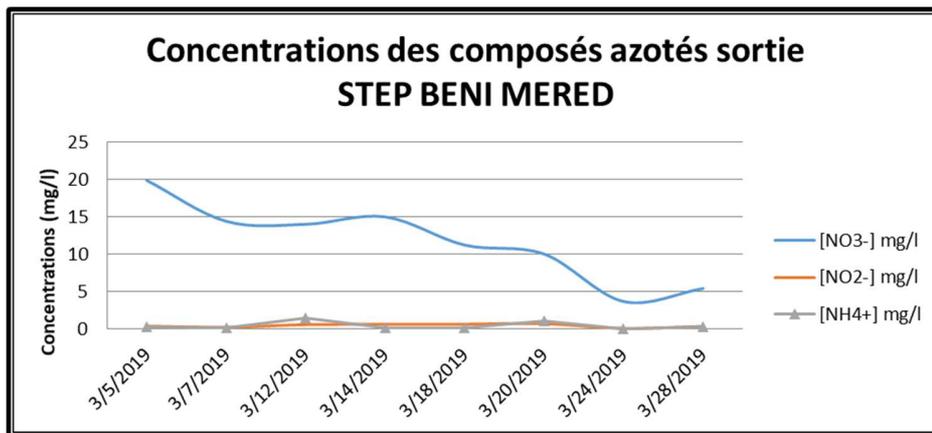


Figure III.12 : Concentration des composés azotés (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) du mois de Mars pour une eau de sortie de la STEP Beni Mered.

Il a été remarqué que :

- ✓ L'eau de la STEP Beni Mered était chargée en nitrates en mois de Mars dont les valeurs du nitrate à la sortie étaient élevées (22,3 mg/L) supérieure à la norme (13,5mg/L), donnée par l'OTV (Compagnie générale des eaux multinationale française),
- ✓ En mois de « Juin » la STEP s'est arrêtée carrément de fonctionnement et de travail à cause des problèmes au niveau de l'administration donc on n'a pas pu réaliser notre étude sur leur eau de rejet. Pour cette raison nous avons changé de direction vers le barrage de Sidi Amar « Boukerdane » comme étant une eau naturelle et destinée à la consommation humaine.

III.4.2. Analyse d'une eau du barrage de Boukerdane

Le choix de l'étude de la qualité de l'eau du barrage Boukerdane Sidi Amar vient de l'importance qu'elle est destinée pour l'alimentation en eau d'irrigation de la région de la Mitidja ouest et l'alimentation en eau potable de la wilaya de Tipaza et Alger. Avant de procéder à l'examen de l'efficacité des boues calcinées obtenues par la STEP de Beni Mered et utiliser comme adsorbant pour les nitrates provenant des eaux du barrage de Boukerdane, il est indispensable de connaître quelques caractéristiques physico-chimiques de cette eau. Le tableau ci-dessous regroupe ses caractéristiques.

Tableau III.6 : Caractéristiques de l'eau de barrage de Boukerdane

Paramètres	Valeurs
pH	8,1
Couleur et odeur	Eau un peu turbide et non claire Pas d'odeur remarquable
La hauteur de prélèvement	Le prélèvement a été fait au niveau de la surface
Concentration initiale de [NO ₃ -] (mg/L)	2,45

En analysant le tableau ci-dessus on peut constater que la concentration en nitrate de l'eau brute superficielle du barrage Boukerdane est faible par rapport aux normes faites par l'OMS pour les eaux naturelles qui ne doit pas dépasser 50 mg/L. Il est clair que ces eaux ne nécessitent pas un traitement pour les nitrates mais dans l'objectif de tester nos adsorbants, on a appliqué ces derniers sur cette eau pour mettre en évidence l'utilité de ce procédé non seulement pour une eau contaminée mais aussi pour une eau naturelle qui contient plusieurs composés autres que les nitrates. Le tableau suivant englobe les résultats obtenus après 3h d'adsorption en gardant les mêmes conditions opératoires optimales trouvées.

Tableau III.7 : Résultats d'adsorption trouvés pour l'eau du barrage Boukerdane en utilisant les différents types de boues.

Adsorbants	Boues calcinées à 500C°	Boues traitées par HCl	Boues traitées par H₂O₂
Quantité adsorbée (mg/g)	16,66	15,83	15,99
Le rendement d'adsorption R%	100%	95%	96%

Analysant le tableau III.7, on peut assurer que l'adsorption des nitrates sur une eau naturelle est bien réalisée avec notre protocole d'adsorption avec un rendement maximale égale à 100% pour les boues calcinées à 500°C suivi d'un rendement de 96% pour les boues traitées par H₂O₂ et enfin 95% pour les boues traitées par HCl.

Boues calcinées à 500°C > Boues lavées par H₂O₂ > Boues lavées par HCl

III.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs formes de modélisation sont données dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Pour bien mener cette étude nous avons utilisé, les lois cinétiques du pseudo premier et du pseudo second ordre.

III.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - k_1 t / 2.303 \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

Avec :

Q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbé au temps t (mg/g).

k₁: constante de vitesse de pseudo premier ordre (min⁻¹).

En traçant Log(Q_e - Q_t) en fonction du temps t et si la relation de Lagergren est vérifiée, l'allure de la courbe doit être une droite de pente- K₁. La figure III. Représente le modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption de nitrate par les boues calcinées à 500°C.

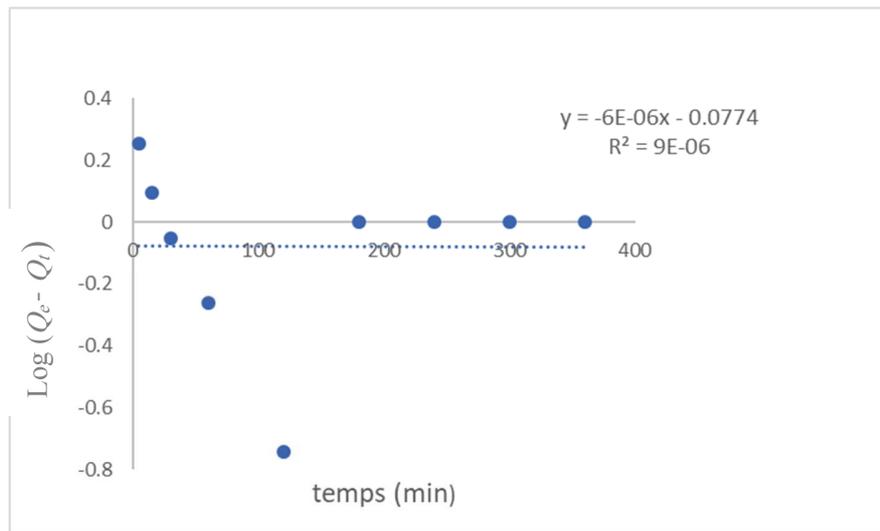


Figure III.13 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre pour l'adsorption du nitrate.

III.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle est décrit selon l'équation (III.2) comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots \dots \dots (III.2)$$

Avec :

Q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : quantité adsorbé au temps t (mg/g).

k₂: constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg¹.min⁻¹).

La figure (III.15) représente la variation de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t , si l'équation (III.2) est vérifiée les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et une ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$

1
 vérifiée les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente $\frac{1}{Q_e}$ et une ordonnée à l'origine $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$

égale à $1/K_2Q_e^2$.

Nous avons obtenu de bons coefficients de corrélation, très proches de l'unité, après application du modèle pseudo second ordre ($R^2=0,998$)

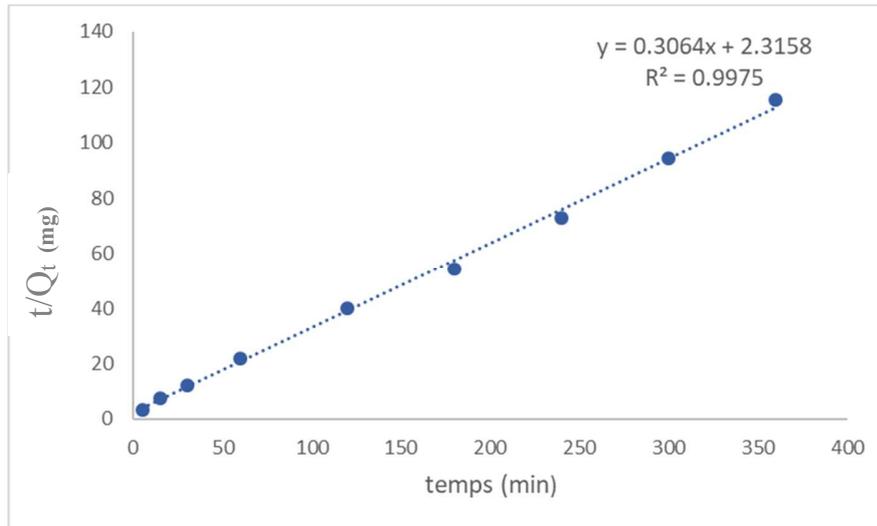


Figure (III.14) : Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du nitrate sur les boues calcinées à 500 °C.

Le tableau (III.8) regroupe les paramètres de modélisation pseudo premier ordre et pseudo seconde ordre, calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des figures précédentes.

Tableau III.8 : Paramètres de modélisation de la cinétique d'adsorption

Adsorbant	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _e exp (mg/g)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _e exp (mg/g)
Boues calcinées à 500C°	9*10⁻⁶	0,164	2,369	3,295	0,998	0,039	3,132	3,295

A partir des résultats trouvés, on constate que le modèle pseudo second ordre est le plus adéquat pour représenter la cinétique d'adsorption des nitrates sur les boues calcinées à 500°C, avec un coefficient de corrélation presque égal à l'unité ($R^2= 0,998$).

III.6. Isotherme d'adsorption

Pour décrire l'adsorption du nitrate étudié, deux modèles les plus fréquemment utilisés sont étudiés à savoir les modèles de Freundlich et de Langmuir. L'ensemble des résultats ont été effectués à une température de 25°C, un pH égal à 8 et 3h comme un temps de contact de l'adsorption du nitrate sur les boues calcinées.

III.6.1. Modèle de Freundlich

L'équation (III.4) de Freundlich est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (III.4)$$

Avec :

- Q_e : la quantité adsorbée du soluté par unité d'adsorbant (mg/g).
- K_f : constante de Freundlich corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat.
- $1/n$: terme exponentiel caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant

En traçant $\log(Q_e) = f(\log(C_e))$, les résultats obtenus sont représentés par la figure (III.15), d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine est $\log K_f$.

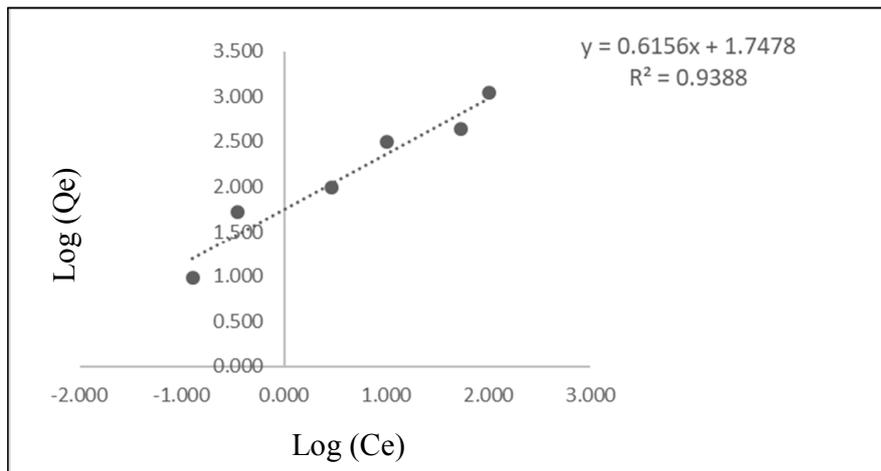


Figure III.15 : Modélisation linéaire par la modèle de Freundlich.

III.6.2. Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle représenté par son équation (III.5) linéaire suivante :

$$1/Q_e = 1/(K_L \cdot Q_m) \cdot C_e + 1/Q_m \dots \dots \dots (III.5)$$

Avec :

- Ce (mg/l) : la concentration de l'adsorbat en milieu.
- Qe (mg/g) : la concentration de l'adsorbat fixée sur l'adsorbant.
- KL : constante de Langmuir (l/mg).
- Qm : capacité maximale de l'adsorbant (mg/g).

En traçant $(1/Q_e) = f(1/C_e)$, les résultats obtenus sont représentés par la figure (III.16) et, d'où la pente de la droite est $1/Q_m$ et l'ordonnée à l'origine $1/Q_m.kL$

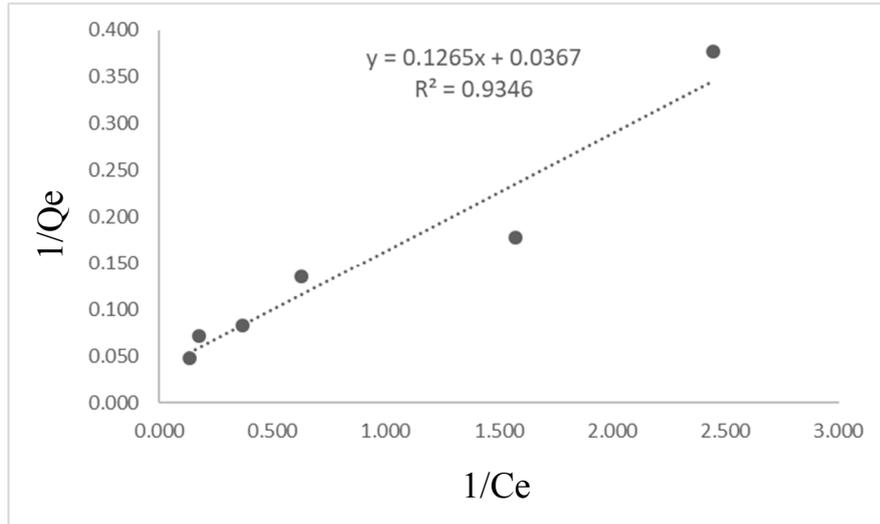


Figure III.16 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir

Nous examinons les deux principaux modèles d'adsorption classiques, proposés pour décrire les isothermes. Les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich sur les boues calcinées sont évalués après linéarisation des isothermes d'adsorption. Le tableau III.9 regroupe les paramètres des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich pour les boues calcinées à 500°C.

Tableau III.9 : Paramètres de linéarisation des modèles d'adsorption des boues calcinées à 500°C

Adsorbants	Freundlich			Langmuir		
	R ²	K _F	n	R ²	b (L.mg ⁻¹)	Q _m (mg/g)
Boues calcinées à 500°C°	0.94	5.742	0.616	0.93	0.291	27.027

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'hypothèse de l'adsorption sur la surface hétérogène des molécules sur monocouche dont la distribution énergétique est hétérogène sur les sites actifs. Alors que le modèle de Langmuir décrit les molécules adsorbées sur des sites indépendants les uns des autres et qui sont énergétiquement équivalents. C'est un paramètre d'équilibre hétérogène.

Les résultats trouvés indiquent que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Freundlich qui indique une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption et d'affinité sur une surface hétérogène. Il s'agit d'une adsorption multicouche avec possible interactions entre les molécules adsorbées [57,58].

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude des caractéristiques et la valorisation des boues provenant de la station d'épuration de Beni Mered (Blida). Notre recherche comporte deux volets à savoir : la préparation et la caractérisation des boues d'une part. D'autre part, nous nous sommes intéressés à l'application de ces boues comme adsorbants pour l'élimination des nitrates à partir d'une eau contaminée. Il ressort de cette étude :

- L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure des boues par traitement thermique à 500°C pour valoriser ces dernières comme étant des adsorbants. Il est admis aujourd'hui, du point de vue économique, que les biomasses tels que les résidus des stations d'épuration utilisées comme adsorbant reviennent moins chers que les charbons actifs
- Dans un autre souci, nous avons pensé à traiter les boues urbaines par l'acide chlorhydrique (HCl) et l'eau oxygénée (H₂O₂) afin d'éliminer les matières organiques. Ensuite pour tester l'efficacité de ces matériaux pour l'élimination des nitrates à partir des eaux,
- La caractérisation structurale a été effectuée en utilisant un diffractomètre de rayon X (DRX) et la spectroscopie FTIR. Il a été révélé que la composition de ces matériaux renferme des oxydes de fer tels que : la calcite, la kaolinite et la dolomite qui sont très actifs comme groupements fonctionnels dans l'adsorption,
- L'adsorption du nitrate sur les boues calcinées à 500°C est favorisée dans un milieu faiblement basique où le pH est d l'ordre de 8 pour une durée de contact de 3h, une concentration initiale de nitrate égale à 10 mg/L, une masse d'adsorbant de 0,03g, particules d'adsorbant de taille de l'ordre de 71µm. La capacité d'adsorption maximale de nitrate a été obtenue de l'ordre de 11,43 mg/g. Dans les mêmes conditions opératoires optimales, la capacité d'adsorption de nitrate sur les boues traitées par HCl a été trouvée de l'ordre de 1,86 mg/g cependant celle pour les boues traitées par H₂O₂ a été trouvée de l'ordre de 2,25 mg/g.
- La cinétique d'adsorption a été parfaitement représentée par le modèle de pseudo seconde ordre avec un coefficient de corrélation proche de l'unité égale à $R^2 = 0,99$. L'adsorption

des nitrates sur les boues calcinées à 500°C obéit au modèle de Freundlich avec un facteur de corrélation égale à $R^2= 0,94$.

A la lumière des résultats trouvés, il a été constaté que ces boues préparées, caractérisées et traitées peuvent être considérées comme des bons adsorbants surtout sur le plan économique et écologique.

En perspectives, on envisage les points suivants :

- Approfondir la caractérisation des adsorbants étudiés avec d'autres techniques tels que le microscope électronique à balayage (MEB), microscope électronique à transmission (MET), surface spécifique (BET), les métaux lourds ...etc.
- Compléter l'étude d'adsorption en effectuant d'autres paramètres tels que l'effet de la concentration initiale, température, l'agitation ...etc.
- Tester d'autres polluants qui existe dans les rejets tels que : les tensio-actifs, composés à traces métalliquesetc.

Références Bibliographiques

- [1]:R. Prakasa, K. Puttanna., “Nitrates, agriculture and environment”,CurrSci , V.79, (2000), p116-1163.
- [2]: A. Julio, Camargo, “Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment”. Environ, Int, V. 32, (2006), p831-849.
- [3]:SN.Levine, DW. “Schindler,Phosphorus, Nitrogen, and Carbon Dynamics of Experimental Lake 303 during recovery from Eutrophication”, J Fish Aquat Sci, V. 46, (1989),p2-10.
- [4]: P. Aneeshand M. Jishna., “Adsorption of Nitrates Using Quaternized Chitosan Resin”, V. 8, (2017), p1-7
- [5]:S.Chatterjee, SH. Woo.,“The removal of nitrate from aqueous solutions by chitosan hydrogel beads”,(2009),p1012-1018.
- [6]: A.Bhatnagar, M. Sillanpaa, “A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water”, V.168, (2011),p 493-504.
- [7]:J. Emilie, “Composition organique de boues résiduairees de stations d’épuration lorraines : Caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation”, Thèse de doctorat, l’université Henri Poincaré, France,(2002).
- [8]: J-C Boudez, “Rhéologie et physico-chimie des boues résiduairees pâteuses pour l’étude du stockage et de l’épandage”, Thèse de doctorat, l’ (ENGREF) Paris France, (2001).
- [9]: N. ramdani,“Contribution à l’étude des boues urbaines de la station d’épuration des eaux usées résiduairees d’un sol sableux, mémoire de magister”, l’université d'Oran Algérie,(2007).
- [10]: S. Amir, “Contribution à la valorisation de boues de stations d’épuration par compostage : devenir des micropolluants métalliques et organiques et bilan humique du compost”, Thèse de doctorat. L’université Cadi Maroc,(2005).
- [11]:A.Kelessidis, A.S. Stasinakis, “Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries”, J.wasman,V.32, (2012), p1186–1195.
- [12]:F. Charles,“L’hydrolyse des cations”, la Voisier New York, (1976).

- [13]:Y.Alkanej,“Recherche sur les méthodes et techniques appliquées au séchage des boues des step”, Thèse de doctorat, L’université badji mokhtar Annaba, Algérie ,(2017).
- [14]: P. Yvon-Bert,“Influence du conditionnement et de la déshydratation mécanique sur le séchage de boues d’épuration”,Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique, (2016).
- [15]: D.M Ruthven, “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, J. Wiley, NewYork, V. 31,(1985), p523-524.
- [16]:J-M.Bongiovanni., “Traitement des boues résiduaires par l’association en série d'une déshydratation mécanique et d’un séchage thermique”, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour ,(1998).
- [17]:H. Amadou, “Modélisation de séchage solaire sous serre des boues de station d’épuration Urbains”, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur- Strasbourg, France (2007).
- [18]:M. Drias,“Rapport d'exploitation mois d’avril de la station d’épuration des eaux usées urbaines de BeniMered”,documentation de station, (2019).
- [19]:F. khémici, “Etude trophique du barrage Boukerdane (Algérie)”, Mémoire en line, (2010).
- [20]:B. Robert, S. kurt, F. ELG, C.Vincent, “Ingested nitrate and nitrite and cyanobacterial peptide toxins”, J. IARC, V. 94, (2010) ,p1-464.
- [21]:A. K.Ouakouak,‘Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux’, Thèse de doctorat, L’université Mohamed Khider (Biskra) Algérie, (2017).
- [22]: R Labchir, “Atténuation de la contamination nitraté des eaux souterraines dans la zone riveraine des cours d'eau.”Thèse de Doctorat. Université du Québec, Canada, (1999).
- [23]: O.Kheliel, “Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif pour la dénitrification des eauxsouterraines”,Mémoire de magister, Université Mohamed Khider (Biskra), Algérie, (2014).
- [24]:A.O.Oluyomi, VS. Paul,T.D. Jeffery, “Natural and synthetic receptors for nitrate anion”, supramolecular chemistry, V.20, (2008), p169-190.
- [25]: F. Al mardini, “Etude de l’adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles”. Thèse de doctorat, Université de Poitiers France, (2008).
- [26]:R. Abdallah, “Développement d’un procédé intégré pour la dégradation des nitrates – Couplage d’un procédé électrochimique et d’un procédé biologique”, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1 France, (2014).

- [27]: L. Mammeri, "Etude de la réaction de dénitrification par l'utilisation du succinate de sodium comme source de carbone", Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine, Algérie,(2007).
- [28]:R. Walker, "Nitrates, nitrites and N-Nitroso-compounds: A review of the occurrence in food and diet and the toxicological implications", V.7, (1990), p717-768.
- [29]:L.Casarett, J.Doull,"The Basic Science of Poisons", Macmillan Publishing Company, (1986).
- [30]:W.Najah, "Dénitrification de l'eau potable en réacteur catalytique membranaire et photocatalytique", Thèse de doctorat, l'université clude bernard, France, (2008).
- [31]:Y.-S Kim, K. Nakano, T.-J. Lee, S. Kanchanatawee,M. Matsumura, "On-site nitrate removal of groundwater by an immobilized psychrophilic denitrifier using soluble starch as a carbon source",V.93, (2002), p303-308.
- [32]: W.Bekel, G. Faye, N. Fernandez, "Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay", V.4(1),(2014),p192-201.
- [33]:S.CMoşneag,V.Popescu, A. Dinescu,G.Borodi., "Utilization of granular activated carbon adsorber for nitrates removal from groundwater of the Cluj region",V.48, (2013) , p918-924.
- [34]:A. Rezaee,H. Godini,S.Dehestani, A.KhavanIn, "Application of impregnated almond shell activated carbon by Zinc and Zinc sulfate for nitrate removal fromwater", Words, V.5, (2008), p125-130.
- [35]:D.W.Cho, C.M Chon, Y. Kim, B.H Jeon, F.W. Schwartz,E.S.Lee, H. Song, "Adsorption of nitrate and Cr (VI) by cationic polymer-modified granular activatedcarbon",V. 175,(2011), p298-305.
- [36]:O.Khelil, L. Youcef, S. Ouakouka, "Dénitrification des eaux souterraine de la région de Biskra algérien par adsorption sur la bentonite bruteet activée de mostaghanem", communication international, cinquième Forum de l'eau, Tunisie,(2016).
- [37]:P. De Filippis, L. Di Palma, E. Petrucci, M. Scarsella, N. Verdone , "Production and Characterization of Adsorbent Materials from Sewage Sludge by Pyrolysis",V.32, (2013),p205-209.
- [38]:T. Belghaouti,"Caractérisation physico-chimique et valorisation d'une boue de station d'épuration", Thèse de doctorat, Université Mohamed Boudiaf (Oran), Algérie, (2013).

- [39]:F. Benoudjit, "Caractérisation et valorisation des boues issues d'un office d'assainissement. Cas ONA boumerdès (STEP Boumerdès)", Thèse de Doctorat, L'université M'hamed Bougara (Boumerdes), Algérie, (2016).
- [40]:G.A Parks, "The iso electric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxi complexes system", V. 65, (1965), p177-198.
- [41]:J. Rivera-Utrilla,I. Bautista-Toledo, M-A.Ferro-Garcia, C. Moreno-Castilla, "Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption", V.76, (2001), p1209-1215.
- [42]:Oladipo, A.A,etGazi,M., "Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads :optimization and modelling using non linear regression technique",V.2, (2014), p 425-245
- [43]:Benhouria, A., Azharul Islam, Md., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M.andHamead, B.H., "Calcium alginate –bentonite- activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue",V.270,(2005), p 621-630.
- [44]: R. Ahmad, R. Kumar., "Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using baellShell carbon",V.257, (2010), p1628-1633.
- [45]: J.Garrido, A.Linares-solano, J.M.Marting, M.Molina-sabio,F.Roriguez-ReinosoR.Torregrosa, F R-Reinoso, "carbon, characterization of Activated carbon", , V. 3, (1987), p143-242.
- [46]:J-C. Amiard, "Les risques chimiques environnementaux : Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes", 2ème édition Paris, (2016).
- [47]: www.wikipedea.fr.
- [48] : J. Rodier, "Analyse de l'eau eau de mer, eau résiduaire,7ème édition, Paris (1984).
- [49]:A.Talidi, "Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée", Thèse d Doctorat, Université Mohammed V, Maroc, (2006).
- [50] : C.SEGALEN, E.DIEUDE-FAUVEL, J.BAUDEZ, « La conductivité électrique comme thécnique réologique alternative pour caractériser les boues résiduaire » Bordeaux,V.3, (26 Aout 2013),P.5.
- [51] : A. kHalfaoui, E.DERBAL, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux

Peaux d'Orange et de Banane », thèse de doctorant, université Mentouri de Constantine, (2012).

[52]: E. CHITOUR., Physicochimie des surfaces «les interfaces gaz-solide et liquidesolide», V.2, (1992).

[53] : T. BELGHAOUTI, “ Caractérisation physico-chimique et valorisation d'une boue de station d'épuration” thèse de doctorat, (2012-2013),P.135.

[54]: F. Benamraoui, "Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture", thèse magistère, Université Ferhat Abbas – Sétif , (2014)

[55]: <https://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.php/>

[56]: D. Imessaoudene, "Etude du traitement par biosorption des effluents aqueux d'une installation nucléaire", thèse de doctorat, Université de Médéa, (2014).

[57]: S. moulay, N. Bensacia, "Removal of heavy metals by homolytically functionalized poly(acrylic acid) with hydroquinone", V.7, (2016); P.369-389.

[58]: K. Seffah, N. Bensacia, A. Skender, E. Flahaut, A. Hadj-ziane-zafour “Synthesis and characterization of nano-magnetic material based on (carbon nanotubes / nickel ferrite): Application for the removal of methyl orange dye from contaminated water”, V.3, (2017).

Annexe A : « Mode Opérateur de dosage nitrate »

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 capulation avec l'&- Naphtylamine. On mesure la densité du colorant ainsi formé à 520nm.

REACTIF(solution de réserve)

- SOLUTION DE SOUDE IN

40g de soude par litre d'eau distillée.

- SOLUTION DE SULFATE DE CUIVRE

2,6g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ additionnée de 40ml d'acide sulfurique 1N.

Eau distillée Q.S.P 1000ml

- SOLUTION D'HYDRAZINE A 0,1 M

13g 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 &-NAPHTYLAMINE

6g de α -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 concentrée. Achever la dissolution en chauffant très légèrement. Verser ensuite le reste d'acide et compléter à 1 litre d'eau distillée.

Conserver en flacon brun

- SOLUTION D'E.D.T.A

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

- SOLUTION D'ACETATE DE SODIUM

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

Eau distillée Q.S.P 1000ml.

- SOLUTION MERE DE NITRATE A 1000mg/l

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

- SOLUTIONS ETALONS

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.

PREPARATION 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'&-Naphthylamine
- Eau distillée Q.S.P 1000ml

Ajouter l'&-Naphthylamine en dernier et après dilution pour éviter la formation d'un précipité blanc laiteux.

MODE OPERATOIRE

Dans un erlen de 100ml, ou mieux dans un flacon en verre brun de 100ml, introduire:

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

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

- Mélange colorant = 40ml

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.