

UNIVERSITE SAAD DAHLAB - BLIDA -

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



MEMOIRE

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en

Génie des Procédés

Option: Eau-Environnement et protection durable

THEME

RETENTION DES NITRATES EN SOLUTIONS

AQUEUSES PAR Mg-Cr-HDL

APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX D'IRRIGATION

NITRATEES DE LA COMMUNE DE AIN TAYA

Présenté par :

M^{elle} LARIBI HASSINA

Promoteur :

Dr. Z. CHEMAT-DJENNI

Co-Promoteur :

M^{me} Taoualit N

Blida, Septembre 2017

Dédicaces

A la mémoire de ma mère.

A mon père, à qui je dois toute ma réussite

A mes très chers frères Moumen Mohamed et Yacine

A mes adorables sœurs Dalila, Nadia et Djamila.

A mes belles sœurs Siham et Imene.

A mes neveux Amine Hatem et Sabri

A mes nièces Amina Yasmine Marwa Hala et Amira

Je vous souhaite à tous un avenir brillant et une vie heureuse.

*A toute ma famille et à tous mes amis surtout Fadila, Hayat ; Nacima et
Ferdaous.*

qui m'ont soutenu durant les durs moments .

Mille merci

Remerciement

Avant tout, nous remercions Allah tout puissant qu'il nous a guidé tout au long de nous vie, qu'il nous a donné courage et patience pour passer tous les moments difficiles, qu'il nous a permis d'achever ce travail et de pouvoir le mettre entre vos mains aujourd'hui. Ce mémoire est aujourd'hui l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont collaboré à ce travail.

Tout d'abord, je remercie mon encadreur et initiateur de ce projet , Dr Z. CHEMAT-DJENNI , pour ses observations pertinentes, pour son soutien moral et la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de ce travail. Je remercie également ma Co-promoteur Mme N. TAOUALIT pour son suivi, et les conseils prodigués durant la réalisation de ce travail.

Mes vifs remerciements vont également à Mr RABHAOUI le directeur de l'ANRH et Mme KHEMICI le chef de laboratoire de l'ANRH et CHAWA. M l'ingénieur principal du laboratoire pour leurs conseils et leurs aides précieux.

Je remercie tous les travailleurs aux laboratoires et les travailleurs des service étude de l'ANRH surtout Slimi, Fatiha, Aicha, Radia et chahra.

Tous mes remerciements à Salma et Rayhana et au personnel du laboratoire d'adsorption du département de chimie industrielle qui ont été très collaboratifs avec moi.

LARIBI HASSINA

RESUME

Le présent travail est une contribution à l'étude de la rétention des nitrates en solution aqueuse par le HDL calciné préparé le Mg-Cr-HDL par la méthode de co-précipitation avec un rapport molaire Mg/Cr égal à 2, et de l'appliquer dans la rétention des nitrates présents dans l'eau d'irrigation de Ain Taya.

Une caractérisation du solide a été effectuée en utilisant la technique de DRX, la spectroscopie FTIR et la détermination de Pzc.

L'étude cinétique et la détermination des isothermes d'adsorption sur cet HDL, a été réalisée en système batch à la température ambiante et concentration initiale (90 mg/l), pour évaluer l'effet du temps de contact, pH de la solution et la masse d'adsorbant sur la rétention des nitrates et la capacité d'adsorption des HDL, a fait l'objet d'une partie du présent travail.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la rétention des nitrates de l'eau d'irrigation de Ain Taya est de 84.52% sur 0.4g d'HDL pendant 1h de contact au pH 2 .

De plus , les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo second ordre et l'équilibre d'adsorption peut être représenté par le modèle de Freundlich.

Mots Clés : Nitrates, Adsorption, Hydroxydes Doubles Lamellaires, eau d'irrigation

ABSTRACT

The present work is a contribution to the study of the retention of nitrates in aqueous solution by calcined HDL prepared Mg-Cr-HDL by the co-precipitation method with a molar ratio Mg/Cr of 2 and to apply it in the retention of nitrates in the irrigation water of Ain Taya.

Characterization of the solid was carried out by using the DRX technic, the FTIR spectroscopy and the determination of PZC.

The kinetic study and the determination of the adsorption isotherms on this HDL was carried out in a batch system at ambient temperature and initial concentration (90 mg / l), in order to evaluate the effect of the contact time, pH of the solution and the adsorbent mass on nitrate retention and adsorption capacity of HDLs has been the subject of part of the present work.

The experimental results obtained showed that the nitrate retention of the irrigation water of Ain Taya is 84.52% on 0.4 g of HDL for 1 hour of contact at pH 2.

Moreover, the results show over all that the experimental kinetic data are well described by the pseudo second order model and the adsorption equilibrium can be represented by the Freundlich model.

Key Words: Nitrates, Adsorption, Lamellar Double Hydroxides, Irrigation Water

ملخص

هذا العمل هو مساهمة لدراسة إزالة النترات في محلول مائي عن طريق الامتزاز بواسطة هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات المتكلس أعدت Mg-Cr-HDL بواسطة طريقة الترسيب المشترك مع نسبة المولي Mg/Cr من 2 وتطبيقه في إزالة النترات في مياه الري في عين طاية.

ان دراسة خصائص الجسم الصلب قد اجريت باستعمال تقنيات الحيوذ بالاشعة السينية، طيف الاشعة الحمراء و تحديد نقطة انعدام الشحنة.

أجريت الدراسات الحركية والامتصاص الحراري على هذا هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات في نظام دفعة وفي درجة الحرارة ملائمة والتركيز الأولي (90 ملغ / لتر)، من أجل تقييم تأثير بعض العوامل المتفاعلة بما في ذلك الوقت التحريك، ودرجة الحموضة المحلول والكتلة الممتزة على إزالة النترات والقدرة على الامتصاص لهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات، وكان هذا موضوع جزء من العمل الحالي.

النتائج التجريبية المتحصلة عليها أثبتت بأن مردودية إزالة النترات بمياه الري في عين طاية تزداد في نفس اتجاه كتلة الممتص المستعمل، وقت الاتصال لمدة 1 ساعة كافية لتحقيق التوازن والمردودية القصوى لإزالة النترات كانت 84.52% على 0.4 غرام للهيدروكسيدات مزدوجة الطبقات Mg-Cr-HDL

بالإضافة إلى ذلك، تظهر النتائج الكلية أن البيانات الحركية التجريبية، موصوفة بشكل جيد مع نموذج الدرجة الثانية، تظهر النتائج أيضا أن مرحلة التوازن الامتصاص يمكن أن يمثله نموذج فروندليتش،

كلمات البحث: النترات، الامتزاز، هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات، مياه الري

Liste des abréviations

CE: Conductivité électrique

FAO: Food Alimentation Organisation

meq/l: milliéquivalent par litre

mS/cm: millisiemens/cm

PC = Problèmes croissants

PG = Problèmes graves

SARaj : Sodium adsorbable ratio ajusté

SAR: Sodium adsorbable ratio

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : synthèse bibliographique	
I. Généralité	3
I. 1.L'irrigation : définition.	3
I .1.1.Provenance de l'eau d'irrigation.	3
I. 1.2. La qualité de l'eau d'irrigation.	4
I.1.3.Evaluation de la qualité des eaux d'irrigation: méthodologie .	5
I.1.4.pH de l'eau d'irrigation.	6
I .2.les Nitrates.	7
I.2.1.Définition.	7
I.2.2.La pollution par les nitrates.	10
I.2.3.Elimination du nitrate en milieu aqueux.	11
I.3.Présentation de la région d'Ain Taya	15
I.3.1.Situation géographique	15
Chapitre II : Les Hydroxydes doubles lamellaires	
II.1.Les Hydroxydes doubles Lamellaires (HDL).	17
II.1.1.Généralité.	17
II.1.2.Structure des Hydroxydes Doubles Lamillaires.	17
II.1.3.Méthode de synthèse.	19
II.1.4.Applications.	20
II.2.Adsorption.	23
II.2.1.Notions d'adsorption.	23
II.2.2.Nature des interactions et mécanismes d'adsorption.	24
II.2.3.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.	24
II.3.Adsorption en système batch.	26
II.4.Cinétique de l'adsorption liquide/solide.	26
II.4.1.Calcul des quantités adsorbées.	26
II.4.2.Isothermes d'adsorption.	27
II.4.3.Modélisation des isothermes d'adsorption.	28
II.4.4.Modèle de diffusion intra-articulaire.	29
II.5.Modèles cinétiques.	29

II.5.1.Modèle pseudo premier ordre.	29
II.5.2.Modèle cinétique pseudo deuxième ordre.	30
II.6.Techniques de caractérisations des HDL _s .	31
II.6.1.Diffractions des rayons X (DRX).	31
II.6.2.Spectroscopie infrarouge.	32
II.6.3.Point de charge nulle (PZC).	33

Chapitre III : Matériels et Méthodes

III.1.Synthèse de l'adsorbant Mg-Cr-HDL.	34
III.1.1.Appareillage.	34
III.1.2.Produits chimiques.	35
III.2.Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaires (Mg-Cr-HDL).	36
III.3.2.Matériaux de prélèvement.	38
III.4.Adsorption des nitrates sur le HDL préparé.	38
III.4.1.Préparation de la solution aqueuse de nitrate.	38
III.4.2.Méthode de dosage.	38
III.5.Etude de l'élimination des nitrates par adsorption en système discontinu.	39
III.6.Etude cinétique de l'adsorption des nitrates.	40
III.6.1..Effet de temps de contact.	40
III.6.2.Etablissement des isothermes.	40

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV.1.Caractérisation de la phase Mg-Cr-HDL.	42
IV.1.1. Résultats de diffraction des rayons X (DRX) de Mg-Cr-HDL.	42
IV.1.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	44
IV.1.3.Point de charge nulle (PZC).	45
IV.2.Résultats de l'élimination des nitrates en solution aqueuse Par Mg-Cr-HDL.	46
IV.2.1.Effet de la masse des adsorbants.	46
IV.2.2.Etude cinétique d'adsorption.	48
IV.3.Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL.	50
IV.3.1.Modèle cinétique du pseudo-premier ordre.	51
IV.3.2.Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.	52
IV.4.Modélisation des isothermes d'adsorption.	53
IV.4.1.Modèle de Langmuir.	53

IV.4.2.Modèle de Freundlich.	54
IV.5.Application au traitement des eaux d'irrigation de Ain Taya.	54
IV.5.1.Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'irrigation de Ain Taya.	55
IV.5.2.Elimination des nitrates en eau d'irrigation de Ain Taya par le Mg-Cr-HDL.	55
Conclusion Générale	
Références bibliographique	
Annexes	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Directives pour l'interprétation de la qualité d'une eau d'irrigation.	6
Tableau I.2 : Adsorption des nitrates par différents HDL.	14
Tableau II.5 : Isothermes de Langmuir et Freundlich .	28
Tableau III.1 : Liste des appareils utilisés.	34
Tableau III.2 : Les produits chimiques utilisés.	35
Tableau IV.1 : Principaux bandes d'un HDL dans le spectre IR.	45
Tableau IV.2 : Paramètres des modèles pseudo-premier ordre et second ordre.	53
Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich.	55
Tableau IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'irrigation d'Ain Taya.	56
Tableau IV.5 : Valeurs des paramètres réactionnels pris dans l'élimination des nitrates	56
Tableau IV.6 : Résultats de rétention des nitrates dans l'eau d'irrigation d'Ain Taya	57

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Contamination de la chaîne biologique.	10
Figure I.2 : Localisation de la commune d'Ain Taya.	15
Figure II.1 : Représentation schématique d'une phase de type hydrotalcite.	18
Figure II.2 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.	19
Figure II.3 : Interaction de surface ou inter lamellaires pour les phases HDL.	24
Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles Ewans.	27
Figure III.1 : Etapes de préparation des HDL par la méthode de co-précipitation	37
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage des nitrates.	39
Figure IV.1 : Diffractogramme DRX du Mg-Cr-HDL.	43
Figure IV.2 : Spectre infrarouge (FTIR) de Mg-Cr-HDL.	44
Figure IV.3 : Détermination du point de charge nulle de Mg-Cr-HDL.	46
Figure IV.4 : Effet de la masse de l'adsorbant Mg-Cr-HDL sur le rendement de rétention des nitrates.	47
Figure IV.5 : Effet de temps de contact sur la rétention des nitrates par Mg-Cr-HDL	48
Figure IV.6 : Variation de la quantité adsorbée des nitrates à l'équilibre en fonction du pH du milieu	49
Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de nitrate sur Mg-Cr-HDL en fonction de la concentration initiale de nitrate	50
Figure IV.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL par la méthode pseudo-premier ordre.	51
Figure IV.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL par la méthode pseudo-second ordre.	52
Figure IV.10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL (modèle de Langmuir).	54
Figure IV.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL (modèle de)	54

Conclusion générale

L'étude expérimentale que nous avons menée a été consacrée à l'élimination des nitrates en eau d'irrigation de la commune de Ain Taya par adsorption sur le Mg-Cr-HDL. Ces HDL sont constitués par des feuillets empilés les uns sur les autres pour former les HDL grâce à des métaux divalents et trivalents positifs (M^{+2} et M^{+3}) et séparés par le domaine interfeuillelet permettant d'accueillir des anions de compensations qui seront plus ou moins faiblement liés à ces feuillets.

Le matériau obtenu est caractérisée par diffraction des rayons X, Spectroscopie infrarouge (FTIR) .Point de charge nulle PH_{Pzc} . Ces techniques ont permis de confirmer que le solide synthétisé correspondent bien au hydroxyde double lamellaire recherché .

La diffraction des rayons X de Mg-Cr-HDL calciné confirme la structure Caractéristique de ce dernier .

L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis, par ailleurs, de mettre en évidence les bandes caractéristiques de Mg-Cr-HDL. Cette technique confirme la déshydroxylation, la déshydratation et la décarboxylation de l' adsorbant calciné.

D'après les résultats obtenus, il est évident que :

- ✓ L'équilibre de la cinétique d'adsorption des nitrates sur le Mg- Cr-HDL a été atteint après 1heure de temps de contact.
- ✓ Les rendements d'éliminations des nitrates sur Mg-Cr-HDL augmentent dans le sens contraire que le pH diminue, le meilleur rendement est de 98,8% est obtenu à pH acide (pH=2).
- ✓ les rendements maximaux de la rétention des nitrates sont obtenus lorsque $m_{HDL}=0.4g$.
- ✓ L'adsorption des nitrates sur le Mg-Cr-HDL est décrite par le modèle de Freundlich, la valeur de $1/n$ est supérieur à 1 ce qui montre que les liaisons sont physique et fragile.

Les résultats obtenus dans ce travail, ont montré que le Mg-Cr-HDL présente un pouvoir adsorbant important pour l'élimination des nitrates (84.52%).

INTRODUCTION GENERALE

L'agriculture, de façon générale, est une grande consommatrice d'eau, qui dans les conditions arides et semi arides, vient souvent à manquer. Pour pallier à cet inconvénient, le meilleur moyen que les hommes aient trouvé jusqu'ici a été un appoint d'eau, à l'aide de procédés divers. C'est ce complément d'eau que l'on appelle irrigation.

Le développement de l'irrigation s'accompagne, dans la majorité des situations, par l'apparition de processus de salinisation, de sodisation ou d'alcalinisation des sols à des degrés divers. Ces situations sont en relation étroite avec les caractéristiques naturelles du milieu (sol et climat) et la modalité de gestion des eaux destinées à l'irrigation dont la qualité est déterminante [1].

Les nitrates figurent parmi les nutriments nuisibles pour l'environnement lorsque leur teneur devient trop importante. Après les phosphates, ils sont considérés comme étant la deuxième cause d'eutrophisation des lacs et des cours d'eau (Capblancq et Decamps, 2002). Les nitrates peuvent également avoir un impact direct sur la santé humaine, car leur trop grande consommation peut causer la méthémoglobinémie (Gaudreau et Mercier, 1998), et la formation potentielle de nitrosamines cancérigènes (Bhatnagar et al, 2010). L'OMS a fixée une teneur limite de 50 mg/l pour une personne exposé à court terme (OMS, 2004).

Dans une région où l'activité principale tourne autour de l'agriculture et l'élevage, le risque de pollution par les nutriments en général et par les nitrates en particulier menace la ressource hydrique. Ce risque s'accroît d'avantage dans une zone caractérisée par l'absence de couvert protecteur entraînant, par conséquent, un contact direct entre les formations du réservoir et les polluants (Baali et al, 2007).

En Algérie, les pratiques de fertilisation intense des sols dans certaines plaines agricoles et les rejets d'effluents industriels et domestiques ont augmenté la teneur en nitrates des eaux des nappes dans plusieurs régions, durant ces dernières années (Baali et al, 2007 ; Drouiche et al, 2011).

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des nitrates à partir des eaux contaminées. Comme la dénitrification biologique, c'est un procédé complexe à mettre en œuvre et est pratiquement long (Burton et al, 2006 ; Demiral

et Gunduzoglu, 2010). Les procédés physico-chimiques tels que les procédés membranaires, comme l'osmose inverse et l'électrodialyse, l'échange d'ions et l'électrolyse possèdent certains inconvénients comme l'élimination incomplète, la nécessité d'une forte énergie ou dose élevée ou coûteuse du réactif et des fois problèmes d'interférences (Memotec, 2006).

Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour l'élimination des nitrates, surtout si l'adsorbant est peu coûteux et de production locale (Bhatnagar et Sillanpaa, 2011)[2].

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

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à des généralités sur l'agriculture irriguée : l'irrigation, l'eau d'irrigation qualité et origine et l'importance de l'irrigation, et les normes de qualité de l'eau d'irrigation.

Le chapitre II présente une synthèse bibliographique traitant : les hydroxydes lamellaires et les différents travaux effectués dans le domaine de l'élimination des nitrates. De même que, les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre III présente le protocole de préparation de Mg-Cr-HDL. Par la suite des procédures expérimentales utilisées pour l'étude de l'élimination des nitrates sont présentés.

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

Enfin, une conclusion de l'étude est proposée.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités

I.1. L'irrigation

L'irrigation est l'opération consistant à apporter artificiellement de l'eau à des végétaux cultivés pour en augmenter la production et permettre leur développement normal en cas de déficit d'eau induit par un déficit pluviométrique, un drainage excessif ou une baisse de nappe, en particulier dans les zones arides et semi-arides (El-Assloujet al, 2007) [3].

I.1.1. Provenances de l'eau d'irrigation

De tout temps, les sociétés humaines ont déployé des trésors d'imagination pour détourner de multiples manières l'eau nécessaire à leur culture et irriguer leurs champs [3]. Certaines méthodes se contentent de mobiliser les eaux de crues des rivières ou les eaux de pluie. Elles interviennent peu sur le cours des rivières et déplacent peu les eaux dans l'espace [3].

Très utilisée en Asie, mais également en Afrique, notamment pour la culture du riz, la construction de tout un réseau de petits canaux et de digues permet de récolter les eaux de crue des rivières, de les distribuer en contrôlant leur niveau dans chaque parcelle et de les y retenir. Ces petits barrages en terre, de faible profondeur, récupèrent et stockent, pendant la saison des pluies, les eaux de ruissellement et les eaux de pluie, lesquelles peuvent ensuite être utilisées au profit des cultures [3].

D'autres méthodes cependant consistent à pratiquer de véritables détournements d'eau. Le recours aux puits, notamment, permet de prélever toute l'année l'eau de certaines nappes souterraines, en d'autant plus grandes quantités que l'on sait aujourd'hui forer jusqu'à de grandes profondeurs et pomper l'eau mécaniquement [3].

Une autre pratique consiste à détourner l'eau des rivières, et à la transporter par canaux, parfois très loin de son lieu de prélèvement, jusqu'à des régions moins bien dotées où elle manque.

Enfin, une technique qui s'est beaucoup développée au cours du XXe siècle est la construction, sur le cours des rivières, d'immenses barrages capables de stocker d'énormes réserves d'eau. Mais, si elles permettent de bénéficier toute l'année de grandes quantités d'eau, de telles pratiques ne vont pas sans présenter des inconvénients [3].

I.1.2. Qualité de l'eau d'irrigation

Cinq principaux critères pour évaluer la qualité de l'eau d'irrigation ont été dégagés par Couture en 2006 [3].

- 1. Salinité** : contenu total en sels solubles.
- 2. Sodium** : proportion relative des cations sodium (Na^+) par rapport aux autres.
- 3. Alcalinité et dureté** : concentration d'anions carbonate (CO_3^{2-}) et bicarbonate (HCO_3^-) en relation avec la concentration en calcium (Ca^{2+}) et en magnésium (Mg^{2+}).
- 4. Concentration en éléments qui peuvent être toxiques**
- 5. pH** : de l'eau d'irrigation.

Les deux premiers critères sont d'importance majeure car un excès de sels augmente la pression osmotique de l'eau du sol et provoque des conditions qui empêchent les racines d'absorber l'eau. Ces conditions provoquent une sécheresse physiologique. Même si le sol semble avoir beaucoup d'humidité, les plantes flétrissent parce que les racines n'absorbent pas suffisamment d'eau pour remplacer celle perdue par évapotranspiration.

Les principaux sels responsables de la salinité de l'eau sont les sels de calcium (Ca^{2+}), de magnésium (Mg^{2+}), de sodium (Na^+), les chlorures (Cl^-), les sulfates (SO_4^{2-}) et les bicarbonates (HCO_3^-).

Une valeur élevée de la salinité signifie une grande quantité d'ions en solution, ce qui rend plus difficile l'absorption de l'eau et des éléments minéraux par la plante. Une salinité trop élevée peut causer des brûlures racinaires. La salinité peut se mesurer de deux façons, soit par les matières dissoutes totales (MDT) exprimé en mg/l ou, plus

couramment, par la conductivité électrique. La conductivité électrique est exprimée en millisiemens/centimètre (mS/cm) qui est l'équivalent de 1 desiemens par mètre (dS/m) et en moyenne, à 640 ppm de sel Couture,2006 [3].

I.1.3. Evaluation de la qualité des eaux d'irrigation : méthodologie

L'évaluation de la qualité de l'eau d'irrigation nécessite l'utilisation d'une grille de qualité à laquelle on doit se référer pour juger si une eau convient ou non à l'irrigation. Pour ce faire, nous avons opté pour une méthodologie préconisée par la FAO (1976) et adoptée par de nombreux pays (Inde, Pakistan, Syrie, USA, Belgique, etc.). Elle a été mise au point et utilisée dans le cadre de l'agriculture californienne par le service de vulgarisation, la station expérimentale et le corps enseignant de l'université de Californie (Ayers et Westcot 1976).

En Algérie, cette méthodologie a été appliquée par Lekouara (1997) et Khanchouche (1998) dans leurs travaux sur l'évaluation de la qualité des eaux d'irrigation en provenance de la source chaude de Hamma Bouziane et des effluents des complexes de Ain Smara et Hamimim.

La méthodologie est basée sur une série de directives ou valeurs « guides » (tableau I.1), ayant pour objectifs de prévenir et de résoudre au niveau du champ du cultivateur les problèmes d'ordre général rencontrés en irrigation en matière de salinité, de perméabilité et de toxicité spécifique par certains ions. Les directives devraient aider à situer les effets de la qualité de l'eau dans la perspective des autres facteurs influant sur la production agricole et permettre à l'homme de terrain de juger si l'eau utilisée convient ou non à l'irrigation.

Tableau I. 1 : Directives pour l'interprétation de la qualité d'une eau d'irrigation (Bulletin FAO n° 29 ; 1976)

Nature des problèmes	Unité	Guide pour la qualité de l'eau		
		Pas problème	croissant	grave
Salinité C _E	ms/cm	< 0.7	0.75- 2.0	> 3
Perméabilité C _E	ms/cm			
SAR		< 6	6.0- 9	>9
Montmorillonite– Smectite		<8	8– 16	>16
Illite– Vermiculite Kaolinite– Sesquioxides		< 16	16– 24	>24
Toxicité spécifique de certains ions. Sodium (Na)				
Irrigation de surface	SAR aj.			
Irrigation par aspersion	meq/l	<3	3.0- 9	>9
Chlore (Cl-)		< 3	9	
Irrigation de surface				
Irrigation par aspersion	meq/l	< 4	4.0– 10	>10
	meq/l	< 3	3	
Effets divers				
Azote (NO₃⁻)	mg/l	< 5	5.0– 30	> 30
Bicarbonate (HCO₃⁻avec aspersion)	meq/l	< 1.5	1.5– 8.5	>8.5
PH		Gamme normale: 6.5-8.4		

I.1.4. pH de l'eau d'irrigation

Le pH est la mesure de la concentration en ions hydrogène de la solution (H⁺). Il est représenté par une expression logarithmique, c'est donc dire que la concentration en H⁺, à

pH 6,0 est 10 fois plus grande que celle à pH 7,0 et 100 fois plus grande que celle à pH 8,0. Plus la concentration en ion hydrogène est élevée, plus le pH est bas et plus c'est acide.

Le pH influence la forme et la disponibilité des éléments nutritifs dans l'eau d'irrigation. Le pH de l'eau d'irrigation devrait se situer entre 5,5 et 6,5. À ces valeurs, la solubilité de la plupart des micro-éléments est optimale.

Afin de baisser le pH, il est possible d'injecter de l'acide. L'acide phosphorique et l'acide nitrique peuvent être utilisés mais l'acide sulfurique reste l'acide le plus populaire (l'acide sulfurique à 35% est de l'acide à batterie). Afin de calculer la quantité d'acide nécessaire pour abaisser le pH à la valeur désirée, on peut prendre un seau de 10L rempli d'eau d'irrigation et tranquillement rajouter l'acide en prenant soin de bien mélanger la solution. On mesure alors le pH de la solution jusqu'à ce qu'on obtienne le pH souhaité.

La quantité d'acide nécessaire peut être très minime. Aussi peu que 0,5 once d'acide sulfurique peut réduire le pH de 7,0 à 4,0. Par la suite quand la quantité d'acide a été déterminée pour faire baisser le pH de notre échantillon, il nous reste à faire une règle de 3 pour corriger le volume total d'eau qui passe dans le système.

I.2. Les nitrates

I.2.1. Définition

Les nitrates (NO_3^-) sont des ions présents de façon naturelle dans l'environnement. Ils sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium (NH_4^+), présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en nitrates par les bactéries du genre *Nitrobacter* (Santé Canada, 1992). Les nitrates sont très solubles dans l'eau ; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation (Santé Canada, 1992). La toxicité des nitrates résulte de leur réduction en nitrites et de la formation de méthémoglobine d'une part et de leur contribution possible à la synthèse endogène de composés N-nitrosés d'autre part.

Les concentrations de nitrates dans l'eau peuvent être exprimées sous forme de nitrates ou sous forme d'azote. Un milligramme de nitrates par litre (mg/l de NO_3)

équivalent à 0,226 mg de nitrates, sous forme d'azote, par litre (mg-N/l). (National Research Council, 1995).

Les nitrates sont, d'un point de vue chimique, des sels de l'acide nitrique. Ces sels sont caractérisés par la présence de l'ion nitrate NO_3^- , composé d'un atome d'azote et de trois atomes d'oxygène. Ils existent naturellement dans les sols et les eaux. Les ions nitrates se forment naturellement au cours du cycle de l'azote, notamment lorsque des matières organiques se décomposent, par l'action des bactéries du sol. L'azote organique se transforme par oxydation en composés ammoniacaux puis en nitrates. Les nitrates sont également fabriqués de manière industrielle, à partir de l'azote de l'air et de gaz naturel, car ce sont des engrais, très solubles dans l'eau, ils ne sont pas retenus par le sol et migrent vers les eaux superficielles et souterraines [4].

I.2.1.1. Sources naturelles

L'absence de toute fertilisation azotée, les nitrates présents dans les sols proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique par certaines espèces végétales, les légumineuses. Ces plantes captent l'azote de l'air et le transforment en matière organique azotée dans leurs racines. Quand la plante a fini son cycle saisonnier, la matière organique azotée est peu à peu décomposée par des bactéries nitrifiantes du sol, et transformée en nitrates. Ces nitrates sont à leur tour utilisés par les autres espèces végétales pour leur propre croissance. On estime qu'un sol normal contient environ 1000 kg d'azote par hectare. Seule une fraction est transformée en nitrates. Si la majorité des nitrates est consommée par la végétation en place, une légère fraction est cependant toujours lessivée par l'infiltration de l'eau de pluie, et se retrouve dans les nappes en profondeur. On estime que la concentration «naturelle» en nitrates des eaux souterraines en l'absence de fertilisation est entre 5 et 15 mg/l.

Une autre source naturelle est due à l'urine des animaux. Celle-ci contient de l'ammoniac et de l'urée (contenant de l'azote), qui peuvent être rapidement oxydés en nitrates dans les sols.

En général, cette source est diffuse, et négligeable. Il en va de même des déjections humaines, qui contiennent aussi de l'ammoniac et de l'urée, et qui, si elles sont concentrées en un point, peuvent engendrer un excès de nitrates. Plus anecdotique, ajoutons que les éclairs peuvent produire des nitrates à partir de l'azote de l'air, que les termites aussi, et qu'il a été démontré que les cimetières (par décomposition des corps) engendrent aussi des nitrates. Mais ces sources restent très négligeables [5].

I.2.1.2. Sources anthropiques

La source majeure est l'apport d'engrais azotés. Les rejets industriels ou urbains restent moindres comparés à cet apport. L'amendement d'engrais azoté peut se faire soit directement sous forme de nitrates, soit sous forme d'ammoniac, ou d'urée, les quels se transforment dans le sol. Les agriculteurs parlent en «unité d'azote» : 200 unités, par exemple, signifient un apport de 200 kg par hectare, quelle que soit la forme sous la quelle l'azote est apporté (nitrates, ammoniac, urée, etc.). Les apports varient en général entre 150 et 300 unités. La majorité est consommée par les plantes et une fraction est lessivée par l'eau de pluie, rejoignant soit directement les cours d'eau, soit s'infiltrant vers les nappes. On estime que près de 10 % des composés azotés, artificiels ou apportés par des lisiers et fumiers, contaminent les ressources hydriques [6].

De plus, il faut savoir que dans les eaux superficielles, la présence de nitrates à des concentrations élevées est souvent accompagnée de celle de phosphore et de potassium, ce qui rend les eaux eutrophies (très riches en éléments nutritifs). L'eutrophisation des eaux favorise alors le développement d'algues microscopiques asphyxiant le milieu et dont certaines produisent des toxines [7].

I.2.2. Pollution par les nitrates

Les nitrates sont en train de s'accumuler dans notre environnement et qu'ils constituent le premier maillon d'une chaîne de transformations biologiques et chimiques qui aboutit à la formation de composés toxiques dans notre organisme [8]. Notre alimentation quotidienne contient effectivement des quantités croissantes de nitrates et des micro-organismes présents dans notre salive les transforment en nitrites, composés toxiques et même mortels à haute dose pour le sang. On pense que ces mêmes nitrites peuvent ensuite réagir avec divers composés présents dans notre organisme ou dans notre alimentation et former des nitrosamines, dont le pouvoir cancérigène est connu depuis les travaux de Magee et Barnes en 1956 [9]. Alors il est d'autant plus important de circonscrire rapidement le phénomène de la pollution par les nitrates qu'ils apparaissent sous diverses formes dans notre alimentation et que certaines de ces sources sont difficiles à supprimer.

La pollution par les nitrates présente donc un danger réel selon Tremolieres [10].

La figure I.1 représente la contamination de la chaîne biologique.

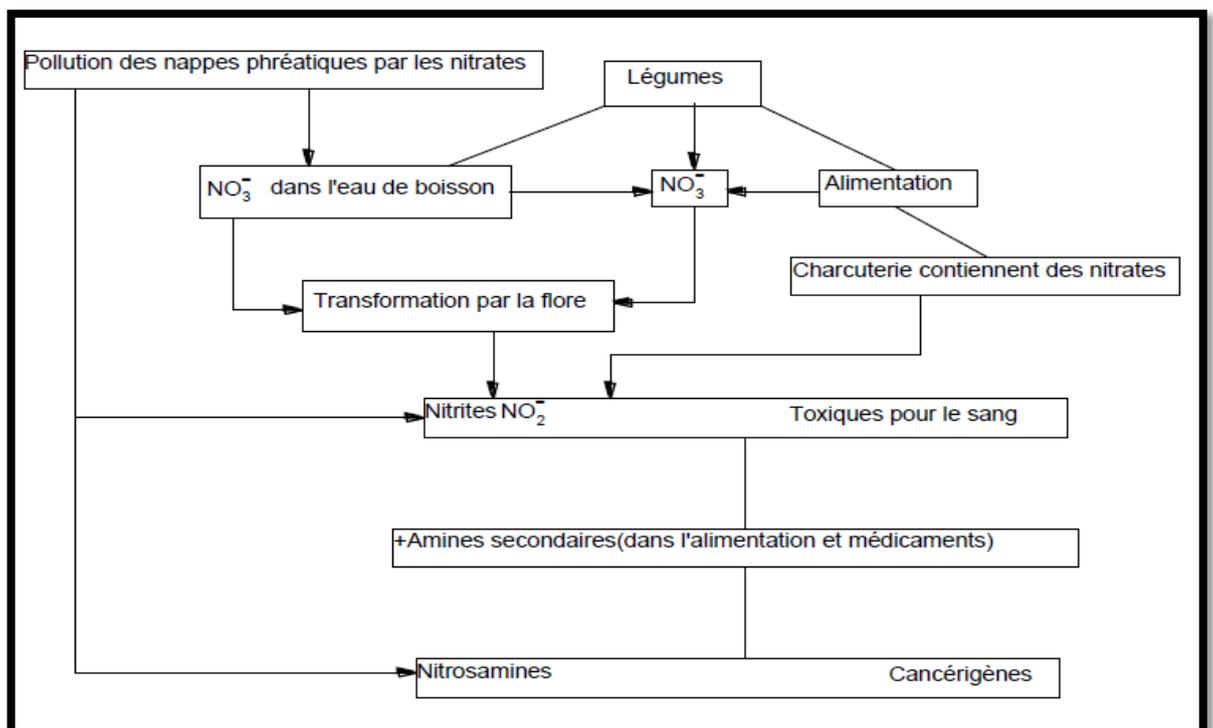


Figure I.1 : Contamination de la chaîne biologique [10]

I.2.3. Elimination du nitrate en milieu aqueux

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

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

I.2.3.1. Méthodes biologiques

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

I.2.3.1.1. Dénitrification hétérotrophe

La dénitrification hétérotrophe reste la réaction la plus utilisée parmi les procédés biologiques mis en œuvre à l'échelle industrielle [11]. Elle est un processus respiratoire au cours duquel, en anaérobiose, des bactéries spécifiques utilisent les ions nitrate ou nitrite comme accepteurs finaux d'électrons, ce qui entraîne la réduction de ces composés solubles dans l'eau en nitrogène volatile. Dans la dénitrification hétérotrophique, des composés carbonés organiques peuvent être utilisés par les bactéries dénitrifiantes comme sources de carbone et d'électrons.

I.2.3.1.2. Dénitrification autotrophe

Les bactéries du genre *Paracoccus*, *Thiobacillus*, *Thiosphaera* ainsi que d'autres peuvent réaliser la dénitrification autotrophe en utilisant l'hydrogène et divers composés soufrés réduits (S^0 , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} ...) Comme source d'énergie et le dioxyde de carbone ou les bicarbonates comme sources de carbone [12].

I.2.3.2. Méthodes physico-chimiques

I.2.3.2.1. Méthodes chimiques

Il est relativement facile de réduire les ions nitrate en ammoniac, mais le plus difficile, est d'arrêter cette réduction au stade de nitrogène moléculaire (N_2). Plusieurs métaux, tels que le magnésium, le manganèse, le zinc, le chrome, le fer, le cadmium, l'étain, l'aluminium, et le plomb, peuvent réduire les ions nitrate [13]. Le principal inconvénient de la réduction chimique des ions nitrate est la production d'ammoniaque qui doit être enlevée par un traitement en aval [13].

I.2.3.2.2. Osmose inverse

L'osmose inverse est une technologie membranaire largement appliquée dans la désalinisation des eaux, la production d'eau potable et, très récemment, dans le traitement des eaux usées industrielles [14]. Le traitement est réalisé dans un système où l'eau brute s'écoule le long de la membrane de l'osmose inverse. L'eau traitée ou perméat, accompagnée d'une faible quantité d'ions nitrate et d'autres sels dissouts, passent à travers la membrane, tandis que le concentré de nitrate est retenu et évacué séparément.

I.2.3.2.3. Echange d'ion

Le procédé par échange d'ions nécessite le passage d'une eau nitratée à travers un lit de résines, comprenant des particules solides ou matrice, sur lesquelles sont fixées des groupements anioniques de bases fortes. Les contre-ions de ces groupements anioniques (ions chlorures ou bicarbonates) sont échangés aux ions nitrate en solution, jusqu'à saturation de la résine. La résine saturée est ensuite régénérée par passage d'une solution concentrée de chlorure de sodium ou de bicarbonate de sodium. La dénitrification des eaux riches en sulfates est difficile, car le plus souvent, les résines ont plus d'affinité envers ces derniers [12].

I.2.3.2.4. Electro dialyse

En électrodialyse, les ions sont transportés à travers des membranes depuis une solution peu concentrée, à une solution concentrée, par l'application d'un courant électrique direct. L'électrodialyse traite l'eau en enlevant sélectivement les ions indésirables à travers une membrane semi-perméable [15].

I.2.3.2.5. Nano filtration

La nano filtration a déjà eu à montrer son efficacité dans l'enlèvement d'une grande variété de composants indésirables dans l'eau [16]. Son mécanisme de séparation combine un effet de tamisage, les différences de diffusivité et de solubilité des solutés, et les interactions électrostatiques entre les groupements superficiels des membranes et les ions [16].

I.2.3.2.6. Adsorption

L'adsorption, en général, est un procédé qui permet de collecter des substances solubles dans une solution vers une interface solide adaptée. L'adsorption d'un soluté par un solide est basée sur des forces agissant entre l'adsorbant et le soluté. Ces forces peuvent être classées parmi les interactions de Van Der Waals, Coulomb et acide-base de Lewis [15]. Dans le passé, l'adsorption n'avait pas été intensément utilisée dans la purification de l'eau.

Il y a eu beaucoup d'études sur l'adsorption des ions nitrate en solution aqueuse sur différents adsorbants. Elles ont été réalisées par des chercheurs .

Nous nous donnerons dans ce qui suit une synthèse bibliographique sur différentes travaux réalisés dans le domaine de l'élimination des nitrates dans les eaux (tableau I.2).

Tableau I.2 : Adsorption des nitrates par différents HDL

Adsorbant	Conditions	Capacité d'adsorption	Référence	Modélisation
M ^{II} -Al-CO ₃ Calciné à 500°C Mg/Al=3	C ₀ =200mg/l t _e =4h pH=8,5	Q=45,47 (mg/g)	Hosni et al[17]	Langmuir
Hydrotalcites Calcinée	C ₀ =12,7à236mg/l charge=2g/l t _e =24h pH=5,4 T=25°C à 40°C	Q=61,7à147	Socias-Viciana et al [18]	Langmuir
HDL- Mg-AL Nanoplate	pH=7 m _{HDL} =1g/l t _e =45min	-	P-Biparva et al [19]	Langmuir et Freundlich

I.3. Présentation de la région d'Ain-Taya

I.3.1. Situation géographique

Le nom d'Aïn Taya est composé de deux mots AIN qui désigne la source et TAYA qui est un mot d'origine berbère qui désigne la seque qui domine le large de la mer d'Aïn Taya .

La commune de Ain-Taya est située à environ 30 km d'Alger et à 35 km de Boumerdes (36° 47' 00'' nord, 3° 14' 00'' est). Elle est limitée au nord par la mer Méditerranée, à l'est par Réghaia, à l'ouest par les communes de Heuraoua et Rouiba.

Les coordonnées géographiques d'Aïn Taya en décimales sont : 36.7833° de latitude et 3.23333° de longitude. Les coordonnées géographiques sexagésimales d'Aïn Taya sont : latitude nord 36° 46' 60" et longitude est 3° 13' 60".

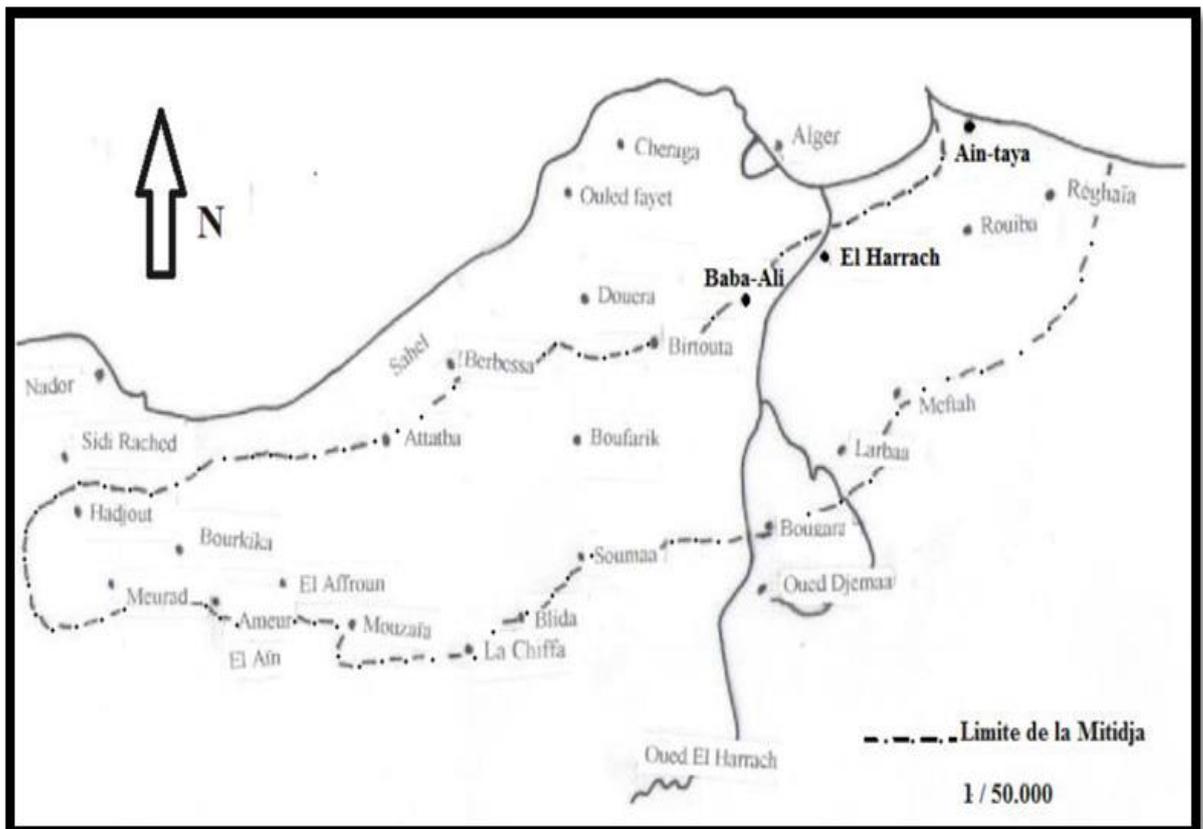


Figure I.2 . Localisation de la commune d'Ain-Taya (I.T.A.B, 1975).

Il est à signaler que la commune de Ain-Taya était beaucoup plus vaste qu'actuellement, car elle regroupait également les trois autres communes issues du dernier découpage de 1984 à savoir : Bordj El Bahri, El Marsa et Heuraoua (Subdiv. Agri., 1997). La vocation principale de cette commune est l'agriculture où prédominent les cultures maraîchères.

Aïn Taya est construite en bordure d'une falaise escarpée au pied de laquelle s'étend une plage de sable fin. Adossée à la mer Méditerranée, elle fait face à d'innombrables îlots dont le rocher d'Agueli (dit Bounettah) et le rocher de la Bordelaise. Elle a été fondée sur l'emplacement d'un marécage alimenté par différentes sources. On compte essentiellement quatre sources principales. Outre la source des oiseaux (Aïn Tir), on peut citer la source de suffren (Aïn Baydha), celle de surcouf (ain ech-chorb), ainsi que la source publique (Aïn El Baylek).

CHAPITRE II

LES HYDROXYDES DOUBLES LAMILLAIRES

II.1. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

II.1.1. Généralité

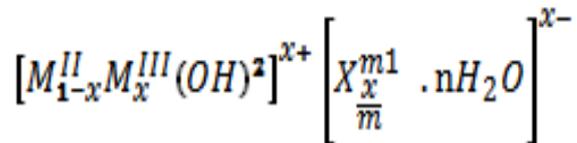
Les hydroxydes lamellaires doubles (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans, cette charge étant compensée par des "contre-ions" placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (montmorillonites, saponites, etc.), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite), ou aux micas (muscovite, biotite), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, ces minéraux sont aussi appelés argiles anioniques. On peut citer quelques polytypes minéraux : Hydrotalcite (à base Mg-Al), Pyroaurite (à base Mg-Fe), Stichtite (à base Mg-Cr), Takovite (à base Ni-Al) [20].

Les phases HDL sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDL à base de fer ferreux et fer ferrique, "les rouilles vertes", dans certains sols hydromorphes [21]. Contrairement aux argiles cationiques, les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités en catalyse, les phases HDL peuvent aussi être utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes [22] et sont utilisées en traitement des eaux, tout comme dans notre cas où on va profiter des propriétés d'échanges pour utiliser le HDL comme adsorbant de nitrate dans l'eau, en pharmacie ou encore en biochimie.

II.1.2. Structure des Hydroxydes Lamellaires doubles

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires notés HDL constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucite $Mg(OH)_2$, dans lesquels une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, créant

ainsi un excédent de charge positive compensé par l'intermédiaire d'anions hydratés qui viennent se loger entre les feuillets. La formule générale des HDL est la suivante [23] :



où M^{II} et M^{III} désignent les cations di et trivalents, et X^{m-} l'anion intercalé. La structure des phases HDL est constituée de deux parties bien distinctes :

le feuillet $\left[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2 \right]^{x+}$ et l'interfeuillet $\left[X_{\frac{x}{m}}^{m-} \cdot nH_2O \right]^{x-}$.

Les feuillets sont composés de cations divalents et trivalents distribués de façon aléatoire dans des octaèdres $M(OH)_6$ liés par les arêtes (figure II.1).

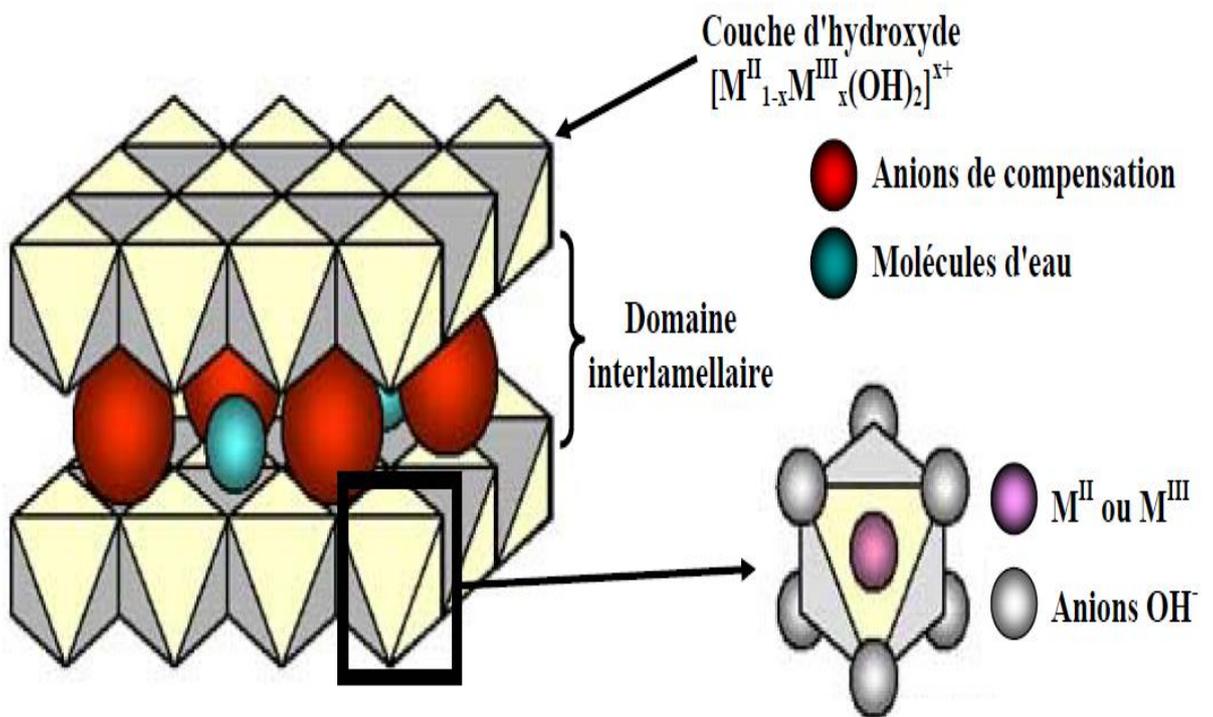


Figure II.1 : Représentation schématique d'une phase de type hydrotaalcite [24]

II.1.3. Méthode de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Il existe plusieurs voies de synthèses dites directes ou indirectes [20] mais trois sont les plus utilisées (Figure II.2), à savoir la reconstruction, l'échange et la co-précipitation cette dernière sera détaillée ici puisque c'est la méthode qu'on avait utilisé dans la préparation de notre HDL.

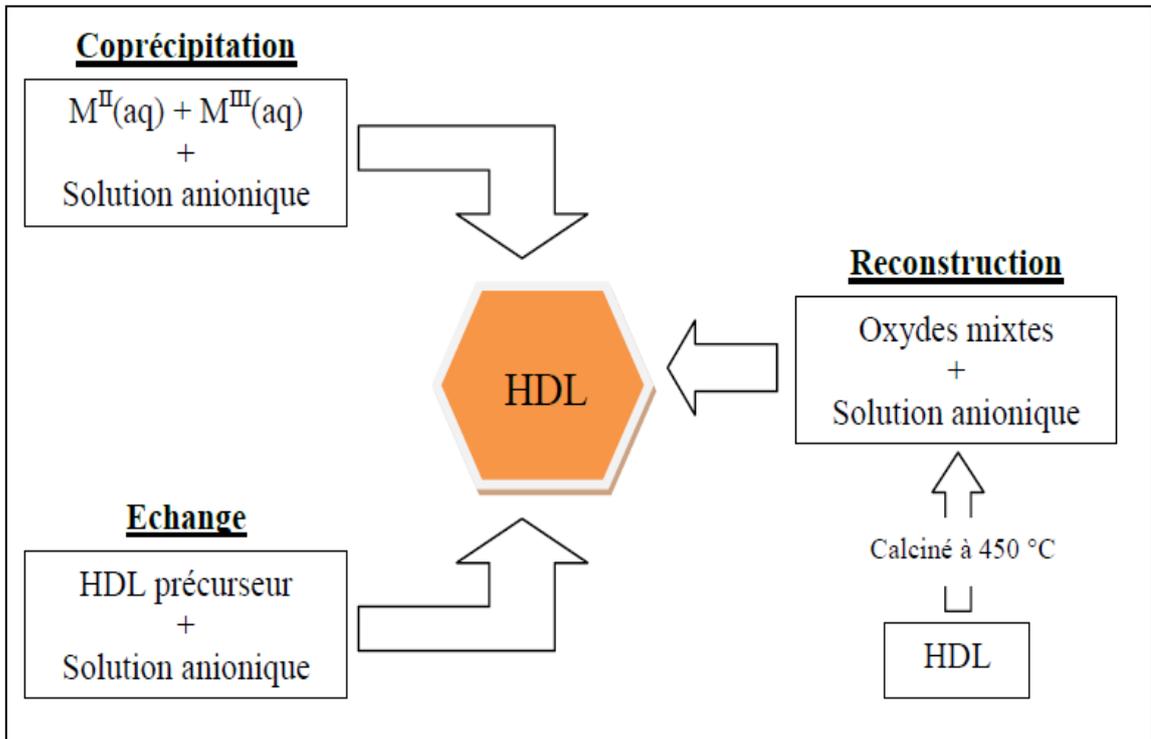


Figure II.2 . Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs [24]

II.1.3.1. Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de

sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation [25].

II.1.4. Applications des HDL

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental [25].

II.1.4.1. Applications en catalyse

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.) [15].

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH₃, la déshydrogénation oxydante du n-butane ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [15].

II.1.4.2. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC). Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [22]. Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique, l'adsorption. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [22]. Plusieurs travaux et études existent dans la littérature où les propriétés de piégeage ont été largement exploitées et ce dans le cas d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , etc.) et même d'anions monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [26-27].

Goswamee et al. [28] ont étudié le piégeage de $Cr_2O_7^{2-}$ par plusieurs minéraux de la famille des HDL (Ni^{II}/Al^{III} , Mg^{II}/Al^{III} , Zn^{II}/Cr^{III}). Cette étude a montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions ainsi les Mg^{II}/Al^{III} présentent de meilleurs capacité de sorption que Ni^{II}/Al^{III} ou Mg^{II}/Cr^{III} et que la capacité d'adsorption augmente lorsque la densité de charge augmente.

Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis [29] a étudié la capture de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des HDL carbonatés Mg^{II}/Al^{III} calcinés et non calcinés et a montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc.

En modifiant les propriétés de l'interfoliaire (hydrophobicité, accessibilité etc.), des molécules non chargées ont également pu être piégées. Par exemple, le trichloréthylène et le tetrachloroéthylène ont pu être capturés par des HDL Mg^{II}/Al^{III} initialement intercalés par du dodecylsulfate. Zhao et al. [30] ont alors montré que la capacité de sorption augmente lorsque que le ratio Mg/Al diminue. Ainsi, lorsque la densité de charge du

feuille est plus faible, la géométrie, et donc les propriétés résultantes du DDS sont optimums pour la capture de ces molécules.

II.1.4.3. Applications dans le domaine médical

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leur propriété de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [31].

Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stœchiométrie du feuille ainsi que de l'interaction anion-feuille [32]. La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction.

Enfin certains HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL [33].

II.1.4.4. Autres applications

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

L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement). Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) -acétate de

polyvinyle alcool qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposite [15].

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type HDL [15].

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluronate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [15].

II.2. ADSORPTION

II.2.1. Notions d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'atomes libres (l'adsorbat) avec une surface (l'adsorbant). L'adsorption peut être de deux natures différentes :

-La chimisorption : où les énergies d'interaction sont élevées et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

-La physisorption : où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible. Il n'y a pas de formation de liaisons. Elle résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines [34].

II.2.2. Nature des interactions et mécanismes d'adsorption

Les forces d'attraction responsables de l'adsorption peuvent être de différents types.

Ces interactions vont dépendre de nombreux facteurs, plusieurs mécanismes peuvent opérer simultanément, rendant difficile l'interprétation et la modélisation des résultats. Dans les espaces interlamellaires ou la surface des composés, les molécules adsorbées doivent s'insérer dans un réseau de liaisons multiples électrostatiques, de type Van der Waals et hydrogène (Figure II.3).

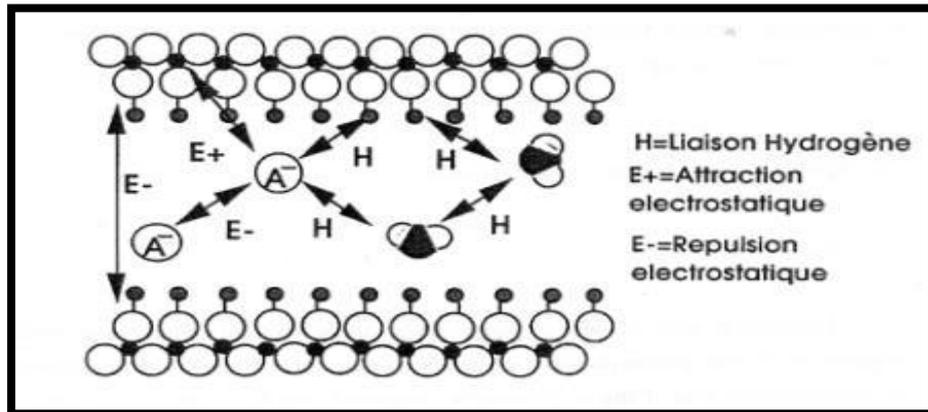


Figure II.3 : Interactions de surface ou interlamellaires pour les phases HDL

II.2.3. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après,

II.2.3.1. Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamental [6]. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [35].

II.2.3.2. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants [35].

II.2.3.3. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [6].

II.2.3.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant, plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [36].

II.2.3.5. pH

Le pH a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [6].

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases présentées. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la force de diffusion dans les pore.

II.3. Adsorption en système batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est régie par un mécanisme d'échange entre les phases présentées. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la force de diffusion dans les pores.

II.4. Cinétique de l'adsorption liquide/solide

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption.

II.4.1. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \dots(\text{Eq.1})$$

Avec :

q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}) ;

C₀ : la concentration initiale (mg.L^{-1}) ;

C_e : la concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V : le volume de l'adsorbat (L) ;

m : la masse de l'adsorbant (g) ;

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (q) en fonction de (C_e).

II.4.2. Isothermes d'adsorption

II.4.2.1. Les différents types d'isothermes d'adsorption [37]

Ce sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié.

L'examen d'un nombre de résultats publiés par les chercheurs a permis à Giles Ewans (1957)[40], de classer les isothermes d'adsorption des liquides sur solides en quatre principales classes :

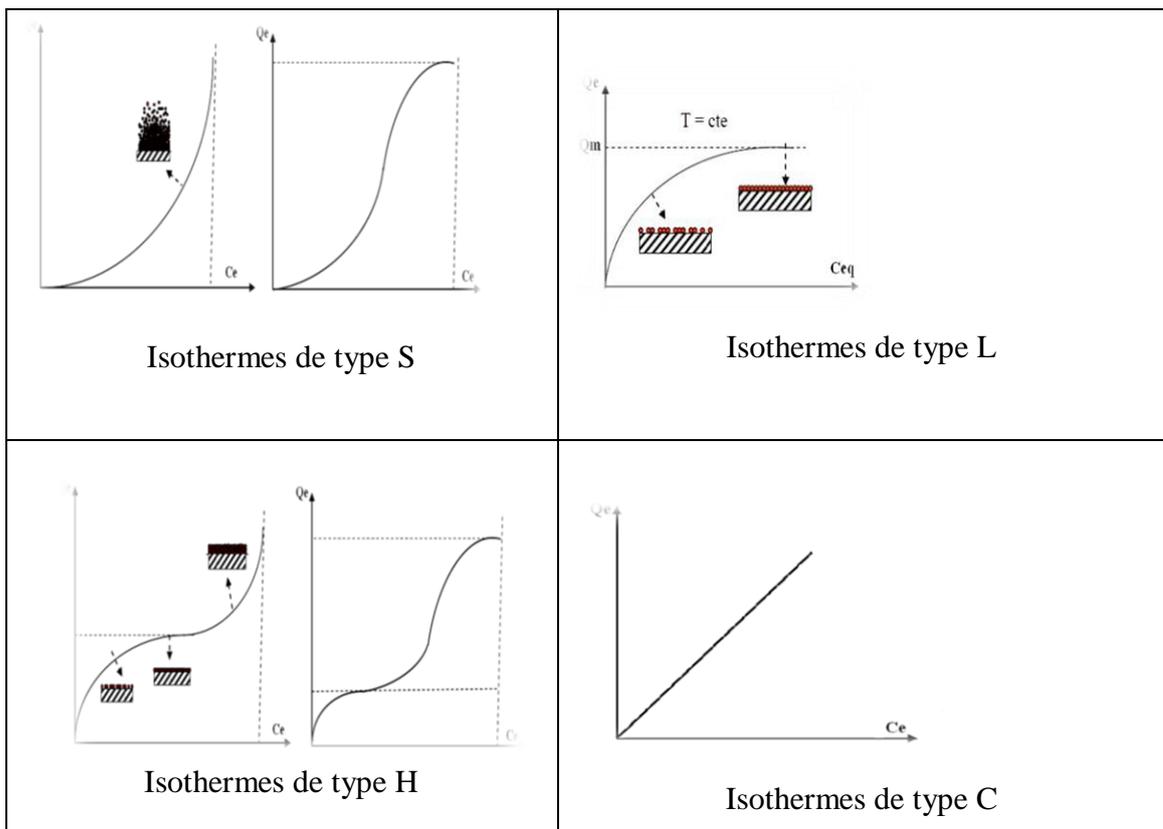


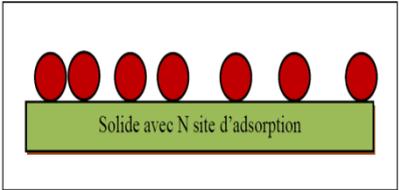
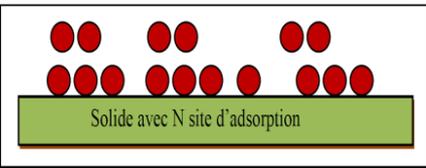
Figure II.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles Ewans. (1957)[38]

II.4.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

Le tableau II.5 représente les principales lois d'adsorption de l'isotherme de Langmuir et celui de Freundlich.

Tableau II.5 :Isothermes de Langmuir et Freundlich [39-40].

Type d'isotherme	Equation	Description des termes
Langmuir	$Q_e = Q_{\max} \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \dots (\text{Eq.2})$ 	<p>C_e :concentration à l'équilibre (mg/l)</p> <p>K_1 : constante de Langmuir</p> <p>Q_{\max} :concentration d'adsorption maximal (mg/g)</p>
Freundlich	$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \dots (\text{Eq.3})$ 	<p>C_e :concentration à l'équilibre (mg/l)</p> <p>K_f et n : constantes de Freundlich</p> <p>Q_e :concentration d'adsorption maximal (mg/g)</p>

II.4.4. Modèle de diffusion intra-particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par la réaction entre soluté et site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Weber et al. [41] ont montré que la quantité adsorbée du soluté varie en fonction de la racine carrée de t selon la relation suivante :

$$Q_t = K_d \cdot t^{\frac{1}{2}} \dots (\text{Eq.4})$$

Où :

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

II.5. Modèles cinétiques [37]

Le mécanisme du processus d'adsorption des solutés est lié à la vitesse d'adsorption et la diffusion inter particulaire. Pour cela, des modèles cinétiques sont souvent utilisés pour comprendre les phénomènes du processus d'adsorption .

II.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant t , [19].

L'expression du modèle du pseudo-premier ordre est de la forme [20]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots (\text{Eq.5})$$

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (Eq.5) donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots (\text{Eq.6})$$

Avec :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

et
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

C_0 : concentration initiale en adsorbat (mg/L).

C_e : concentration finale en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

C_t : concentration à l'instant t en adsorbat (mg/L).

V: volume de la solution (L).

m: masse de l'adsorbant (g).

II.5.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimio-sorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Il est représenté par l'équation suivant:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \dots(\text{Eq.7})$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \dots(\text{Eq.8})$$

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du graphe de t/q_t en fonction de t.

II.6. Techniques de caractérisations des HDLs

La plupart de nos connaissances sur la structure de la matière ont été acquises par des méthodes basées sur les interactions avec les rayonnements. Ces méthodes se sont développées de façon prodigieuse au cours des dernières décennies.

Leur développement s'est accéléré depuis quelques années grâce aux progrès de l'électronique et de l'informatique, ainsi que par la nécessité de mettre au point et de contrôler des matériaux de plus en plus performants. Les informations sur la matière sont fournies par les rayonnements sous différents aspects, suivant le mode d'interaction, la nature du rayonnement et l'énergie du rayonnement. Ces informations peuvent porter sur la composition chimique ou sur la structure du matériau [42].

II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

A cause de la simplicité d'utilisation des RX, les analyses qualitatives sont rendues très rapides. Les interférences que peuvent avoir différents facteurs sur l'intensité des émissions RX, rendent les analyses quantitatives plus compliquées que les analyses qualitatives. Les rayons X sont à l'origine de l'énergie cédée lors du bombardement de l'échantillon à analyser par la source émettrice d'électrons. La méthode utilisée pour la caractérisation de nos échantillons est la méthode des poudres [43-44].

La diffraction X est un phénomène d'interférence constructive entre les ondes diffusées par tous les électrons d'atomes du cristal dans un nombre défini de direction privilégiée.

Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg [45].

$$n\lambda = 2d \sin\theta \dots \text{(Eq.8)}$$

Où :

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

λ : longueur d'onde du rayonnement X

d: distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par

les indices de Miller (h, k, l)

θ : angle de diffraction

Cette formule montre un rapport de proportionnalité entre la distance inter-réticulaire et l'angle de diffraction. Ainsi pour qu'il y ait diffraction, la condition de Bragg doit être satisfaite .

II.6.2.Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie de l'infrarouge à transformée de Fourier se base sur une irradiation de la matière par des photons excités d'une fréquence de moyen infrarouge. Lorsque l'énergie du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule va rentrer en résonance et absorber l'énergie du rayonnement. Les bandes sur le spectre sont dues à l'absorption de l'énergie par le matériau d'où le terme de bande d'absorption.

La spectroscopie infrarouge est considérée comme une autre technique d'étude de la structure des argiles et, par conséquent comme un moyen d'identification de ces minéraux. Son efficacité est très précieuse car les propriétés des argiles sont intimement liées à la présence d'hydroxyles structuraux et des molécules adsorbées.

Cette technique permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin et de différencier un matériau octaédrique d'un matériau tri -octaédrique .

Notre matériau est étudié selon la méthode des pastilles de KBr. L'échantillon est séché à 105⁰C est conditionné sous forme de pastille après adition de bromure de potassium avec une concentration de 1% [35].

II.6.3. Point de charge nulle (PZC)

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH_i initial de nitrate de calcium KNO_3 de concentration de 0.1 N est ajusté au pH de 3 à 11 par l'ajout d'HCl ou NaOH (0.1N).

Nous ajoutons à chaque 50 ml de KNO_3 dans des flacons, une masse de 0,1 g de HDL. les solutions obtenues sont ensuite soumises en suit à une agitation pendent 30 min. Le pH final est mesuré.

La différence entre le pH initial et le pH final a été tracée en fonction du pH initial et la valeur de pH correspondant au point où $pH_f - pH_i = 0$ est prise comme étant le pH_{pzc} .

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

L'objectif de cette partie de travail consiste, dans un premier temps, à préparer les matériaux de type HDL en utilisant le magnésium et le chrome pour obtenir des phases d'hydroxydes de type [Mg-Cr-HDL]. Les matériaux sont synthétisés suivant un rapport molaire.

Une fois synthétisés, la caractérisation de ces matériaux est envisagée par les méthodes usuelles à savoir la spectroscopie infra rouge (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX) qui permet l'identification des phases obtenues.

III.1. Synthèse de l'adsorbant

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

III.1.1. Appareillage

Nous avons eu recours à un ensemble d'appareils cités dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Liste des appareils utilisés

Appareils	Marque	Modèle
Secoueur	Edmund Buhler	7400 Tubingen
Etuve de laboratoire	Memmert	MLW WS 100
Spectromètre UV/VIS	Perkin Elmer	Lambda25

Four à moufle	Heraeus Instruments	M 110
---------------	---------------------	-------

III.1.2. Produits chimiques

Le tableau III.2 récapitule la liste de tous les produits utilisés dans notre travail.

Tableau III.2: Les produits chimiques utilisés

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Marque
Sulfate de cuivre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99	Riedel-de haenag Seelze-hannover
Hydrazine	$\text{NH}_2\text{-NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$	96	Panreac
Acide sulfanilique	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	99.5	Analar
Acide chlorhydrique	HCL	38	Panreac
1-Naphthylamine	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$	99	Panreac
E.D.T.A	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98	Fluka
Acétate de sodium	$\text{NaCOO-CH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99-101.1	Panreac
Nitrate de potassium	KNO_3	99.5à100	PROLABO
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	99.5	Labosi
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	Panreac
Acide sulfurique	H_2SO_4	96	Panreac
Chlorure de magnésium	$\text{MgCL}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Prolabo
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	99	Sigma-aldrich
Chlorures de chrome	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99	Fluka

III.2. Procédure de préparation de l'Hydroxyde Double Lamellaires (Mg-Cr-HDL)

Le solide Mg-Cr-HDL a été préparé par la méthode de Co-précipitation à pH constant ($\text{pH} \approx 10$) qui consiste à mélanger deux solutions :

- ✓ Une solution (A) : contient un mélange de sels d'un métal bivalent M(II) (NO_3). $6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}$) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent : M(III) (Cl_3). $6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cr}$), définie par un rapport molaire (Mg/Cr) égal à 2.
- ✓ Une solution (B) : contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium (NaOH).

Le mélange des deux solutions est préparé, en titrant 400 ml d'une solution (A) par 400 ml d'une solution (B) à l'aide d'une burette à température ambiante sous une forte agitation. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis au bain d'huile à 65°C pendant 17 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (les chlorures) puis sécher à l'étuve à (70°C) durant une nuit. Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, est broyé à l'aide d'un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine. Par la suite, le solide est calciné dans un four à température ($T = 600^\circ\text{C}$) avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

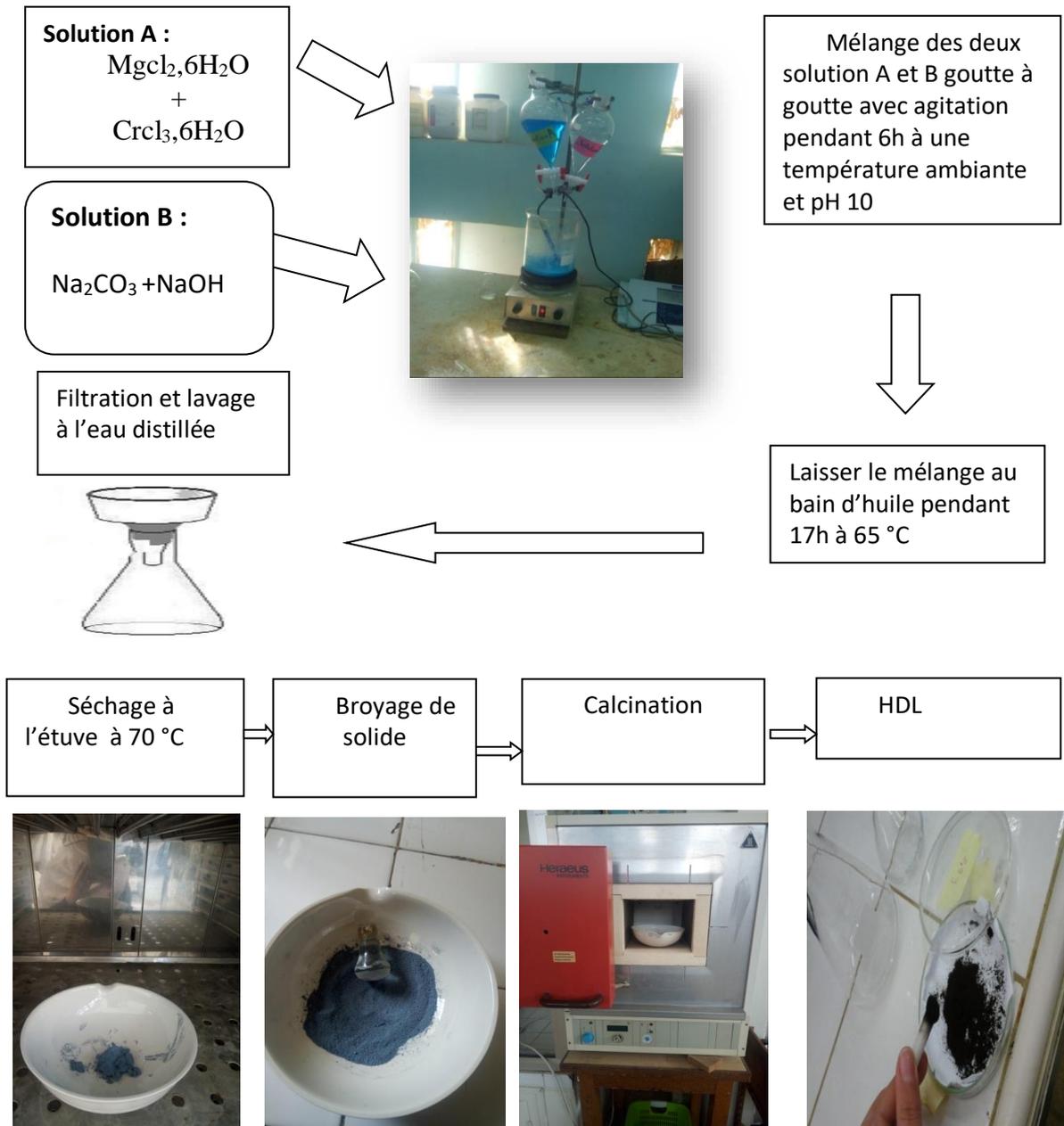


Figure III.1. Etapes de préparation des HDL par la méthode de co-précipitation.

III.3. Matériaux de prélèvement

L'utilisation de pompes pour le prélèvement d'échantillons d'eau dans un forage constitue la technique la plus pratique et la plus communément appliquée. Le pompage permet en premier lieu de renouveler aisément l'eau de la source avant le prélèvement et, grâce aux mesures en continu qu'il autorise, il permet de déterminer le moment où l'eau devient représentative du milieu. A l'aide d'une pompe placée entre deux obturateurs, on peut prélever l'eau d'un horizon précis dans ce point. Concernant l'effet des matériaux de construction des pompes et du tubage sur la qualité de l'eau (voir annex c).

III.4. Adsorption des nitrates sur le HDL préparé

L'adsorption des nitrates a été effectuée en système batch à la température ambiante en étudiant les effets de chacun des paramètres de ci-dessous sur la rétention des nitrates.

III.4.1. Préparation de la solution aqueuse de nitrate

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de nitrate de potassium (KNO_3) de concentration 90 mg /L. En suite nous diluons dans les proportions différentes dans l'eau bidistillée pour préparer des solutions étalons pour le dosage des nitrates ainsi que pour la préparation des solutions de concentrations plus faibles utilisées au cours des tests d'adsorption.

III.4.2. Méthode de dosage

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

Ainsi la courbe d'étalonnage a été établie avec des concentrations en soluté variant de 0 à 100 mg/L, dans laquelle nous avons représenté l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en nitrates (Figure III.3).

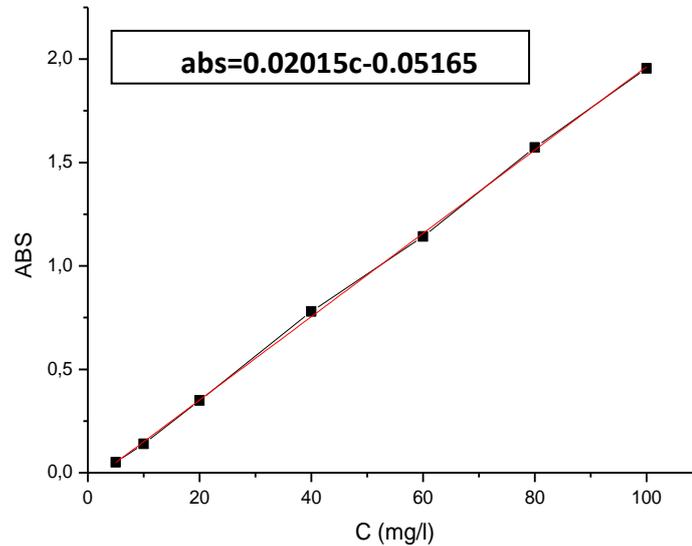


Figure III.2 . Courbe d'étalonnage des nitrates

III.5. Etude de l'élimination des nitrates par adsorption en système discontinu

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

L'étude expérimentale a été réalisée à température ambiante (25°C) dans des béchers contenant tous une masse fixe (1 g) de type Mg-Cr-HDL auxquelles sont ajoutées séparément les mêmes volumes (100 ml) de la solution de nitrate de concentration initiale (90 mg/L).

L'ensemble est soumis à une agitation avec un secoueur. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés. L'analyse de la concentration du nitrate résiduelle est effectuée par spectromètre UV-Visible (DR-2000) à la longueur d'onde du maximum d'absorption (520 nm).

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

III.6. Etude cinétique de l'adsorption des nitrates

III.6.1.Effet de temps de contact

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 ml fermés à bouchons, contenant les mêmes masses de HDL (0,4 g) de Mg-Cr-HDL aux quelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes de la solution de nitrate (100ml) à une concentration fixe de 90mg/l et pour un pH constant.

L'ensemble est soumis à une agitation avec un secoueur marque Edmund Buhler 7400 Tubingen (voir annex B)

la température ambiante. Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 3 heures de contact. Après filtration, les adsorbats sont analysés directement par spectrométrie à la longueur d'onde de 520 nm.

La cinétique d'adsorption des nitrates est obtenue en traçant la courbe $Q_e=f(t)$.

III.6.2. Etablissement des isothermes

III.6.2.1. Effet de masse

Des masses de Mg-Cr-HDL variant (0,02 ; 0,08; 0,4; 0,8; 1; 2; 3; 5) sont mélangées avec des mêmes volumes de solution synthétique ($V = 100\text{ml}$, $C_0 = 90 \text{ mg/l}$) dans des flacons de 250 ml fermés à bouchon.

Ils sont placés sur un agitateur à oscillation horizontal pendant 1 heure au pH de la solution et à température ambiante.

Les adsorbats sont analysés dans les mêmes conditions par spectrométrie à la longueur d'onde 520 nm.

III.6.2.2. Effet de pH

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250ml fermés à bouchons, contenant tous les mêmes masses de 0,4g pour Mg-Cr-HDL , aux quelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes $V=100\text{ml}$ de solution synthétique à la concentration fixe en nitrates égale à 90mg/l. L'ensemble est placé sous agitation pendant 1 heure sur une table oscillante à la température ambiante.

La gamme de pH choisie est de : 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10 et 11. L'ajustement du pH est effectué avec la solution de l'acide chlorhydrique (0,1N) ou d'hydroxyde de sodium (0,1N).

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe donnant la capacité d'adsorption en fonction de pH, $Q_e=f(\text{pH})$.

III.6.2.3. Effet de concentration initiale de nitrate

Dans cette étape, plusieurs flacons de 250ml sont pris et fermés à bouchons, contenant tous les mêmes masses de Mg-Cr-HDL (0,4g) aux quelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes ($V=100\text{ml}$) de la solution synthétique de nitrate à des concentrations initiales différentes : 30, 50, 70, 80, 90 mg/l, l'ensemble est placé sous agitation sur une table oscillante et à température ambiante pendant 1 heure .

Après filtration, les adsorbats sont analysés directement par spectrométrie à la longueur d'onde 520 nm.

La cinétique d'adsorption de nitrate est obtenue en traçant la courbe $Q_t=f(C_0)$, ou Q_t est calculée en utilisant l'équation éq.1.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

L'objectif de cette partie est de montrer et interpréter les résultats expérimentaux liés à caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés d'une part, et les résultats de l'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL d'autre part.

IV.1. Caractérisation de la phase Mg-Cr-HDL

L'hydroxyde double lamellaire Mg-Cr-HDL a été caractérisé par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la détermination de PZC.

IV.1.1. Résultats de Diffraction des rayons X (DRX) de Mg-Cr- HDL

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide.

Dans notre cas, cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace inter feuillet.

Les distances inter réticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres a et c .

Ces paramètres sont tirés de la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$) avec $a=2 \times d_{110}$ et $c=3d_{003}$ dont la raie d_{003} et d_{110} sont caractéristiques des HDL.

Le premier pic situé à $2\theta=19^\circ$ a été indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003}=5.18 \text{ \AA}$ selon la loi de Bragg.

Le deuxième pic caractéristique se situe aux valeurs de 2θ plus élevées a été indexé comme étant (110) et correspond à $d_{110}=2.18$. Cette réflexion de base correspond à la distance intermétallique.

Les paramètres de la maille c et a sont respectivement 15.54 et 4.36 \AA

Selon les résultats, le solide Mg-Cr-HDL est bien de forme cristalline ayant un diffractogramme X type Stichtit [46].

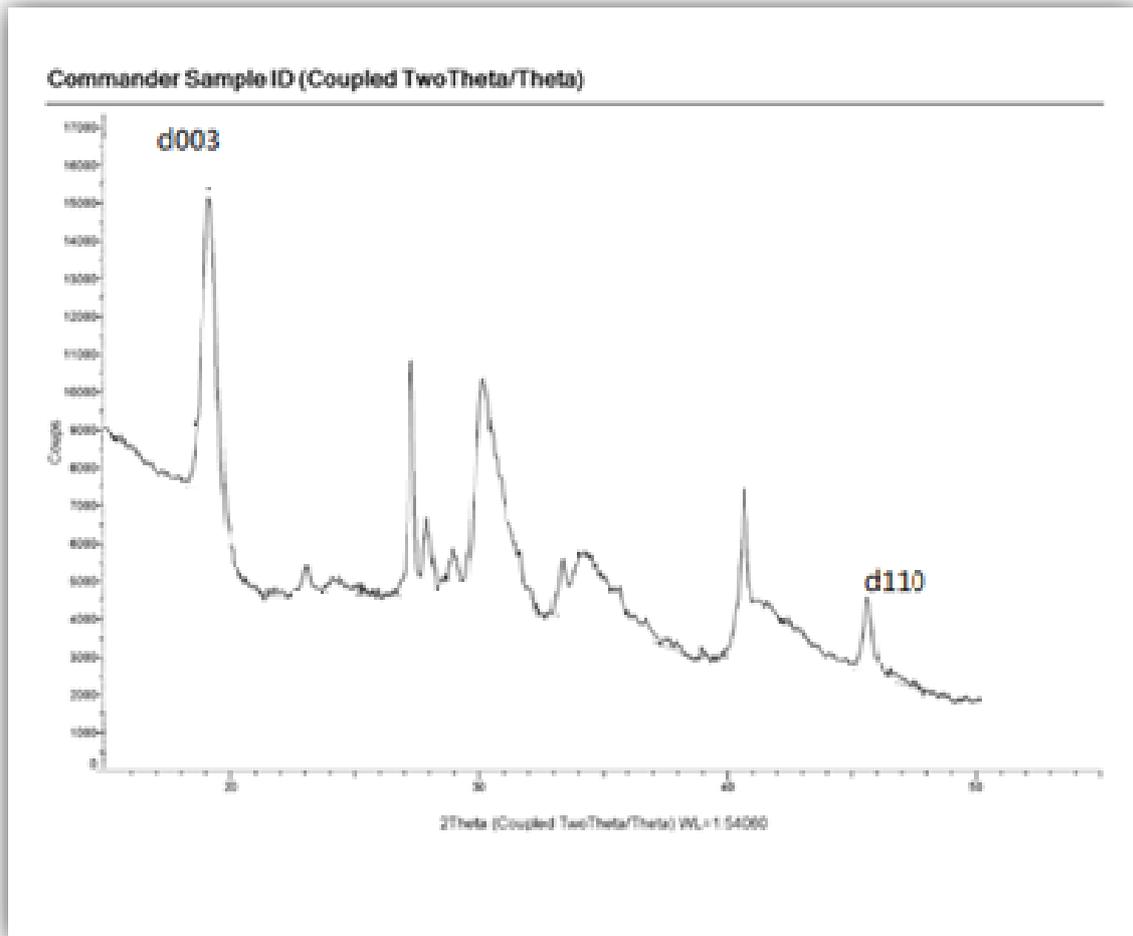


Figure IV.1 . Diffractogramme DRX du Mg-Cr-HDL

IV.1.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre infrarouge de échantillon Mg-Cr- HDL est représenté sur la figure IV.2 montre les différentes bandes caractéristiques d'adsorption enregistrées entre 4000 et 400cm⁻¹ .

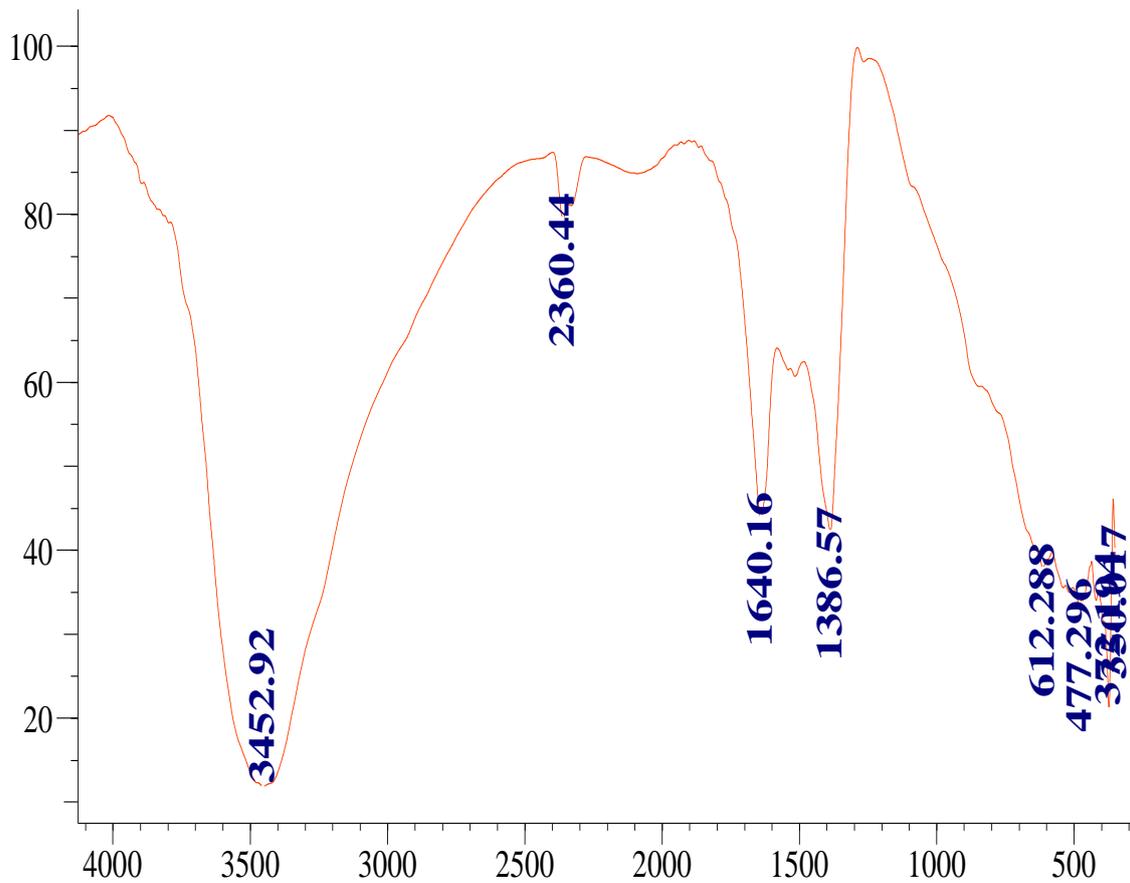


Figure IV.2. Spectre infrarouge (FTIR) de Mg-Cr-HDL préparé.

Le tableau IV.1 regroupe les principaux bandes de Mg-Cr-HDL dans le spectre IR.

Tableau IV.1 :Principaux bandes d'un HDL dans le spectre IR

Bande	Vibration
Large bande aux environs de 3450 cm ⁻¹	(OH ⁻) liés aux différents métaux
Petite bande de vibration au voisinage de 2400 cm ⁻¹	Elongation des molécules d'eau liées aux anions carbonate CO ₃ ⁻²
Bande de vibration observée au voisinage de 1640 cm ⁻¹	Déformation des molécules d'eau intercalées
Bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm ⁻¹	Elongation antisymétrique des carbonates interlamellaire (CO ₃ ⁻²)
Bande de vibrations observée aux basses valeurs en dessous de 1000 cm ⁻¹	Mode de vibration M-O et O-M-O du feuillet d'HDL (M présente le métal divalent ou trivalent ,ici Mg ou Cr [47])

IV.1.3.Point de charge nulle (pzc)

Sur la figure IV.3 nous avons tracé l'évolution du $pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}$ en fonction du pH_{initial} ajusté. Le pH_{pzc} est le point où la courbe $pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}$ en fonction du pH_{initial} intercepte la ligne $pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}$ égal au pH_{initial} .

Donc d'après la figure IV .3 le PH (PZC)=8.7.

Nous remarquons que pour des pH supérieurs à pH_{pzc} , la surface du matériau est chargée négativement, alors qu'elle est positive aux pH inférieur à PZC.

La valeur de pH_{pzc} obtenue permet de déterminer le caractère acide ou basique du matériau étudié et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface.

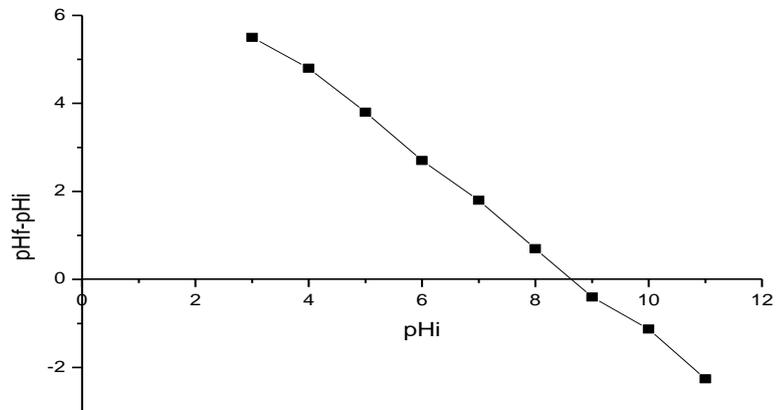


Figure IV.3 :Détermination du point de charge nulle de Mg-Cr-HDL.

IV.2. Résultats de l'élimination des nitrates en solution aqueuse par Mg-Cr-HDI

IV.2.1. Effet de la masse des adsorbants

Sur la figure IV.4 nous avons représenté les variations des rendements d'élimination en nitrates (exprimés en %) en fonction des masses de Mg-Cr-HDL avec un temps de contact de 1 heure et une concentration de 90 mg/l en nitrate au pH constant de la solution aqueuse préparée.

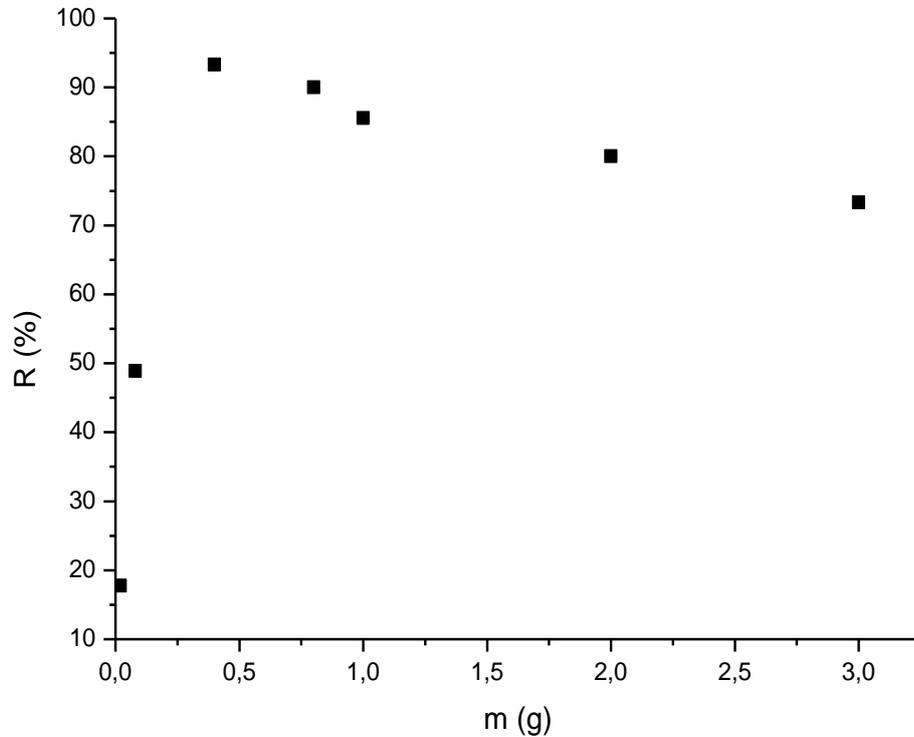


Figure IV.4 : Effet de la masse de l'adsorbants (Mg-Cr-HDL) sur les rendements de rétention des nitrates.

D'après la figure ci-dessus, nous remarquons que le meilleur rendement de la rétention des nitrates est de 93.33% pour une masse de 0,4g de Mg-Cr-HDL ce comportement peut s'expliquer du fait que le nombre de sites actifs disponible est d'autant plus important que la masse soit 0,4g ce qui favorise une importante élimination des ions nitrate.

Pour des masses plus élevées n'a aucune influence sur la rétention des ions nitrate.

IV.2.2. Etude cinétique d'adsorption

IV.2.2.1. Effet de temps d'agitation de la solution

La figure IV.5 représente l'évolution des quantités adsorbées des nitrates (exprimés en mg.g^{-1}) par Mg- Cr-HDL en fonction du temps d'agitation .

D'après les résultats obtenus nous remarquons que la quantité adsorbée des nitrates augmente avec le temps .

Un temps de contact de 1h est jugé suffisant pour que l'adsorption des nitrates soit optimal.

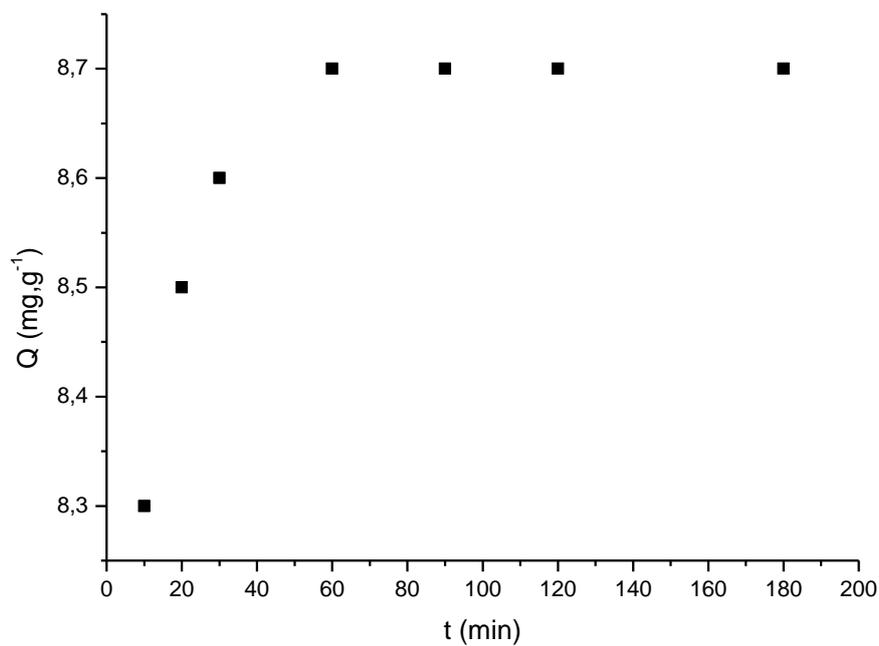


Figure IV.5 :Effet de temps de contact sur la rétention des nitrates par Mg-Cr-HDL

IV.2.2.2. Effet de pH

La figure IV.6 présente la variation de la quantité adsorbée de nitrate à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

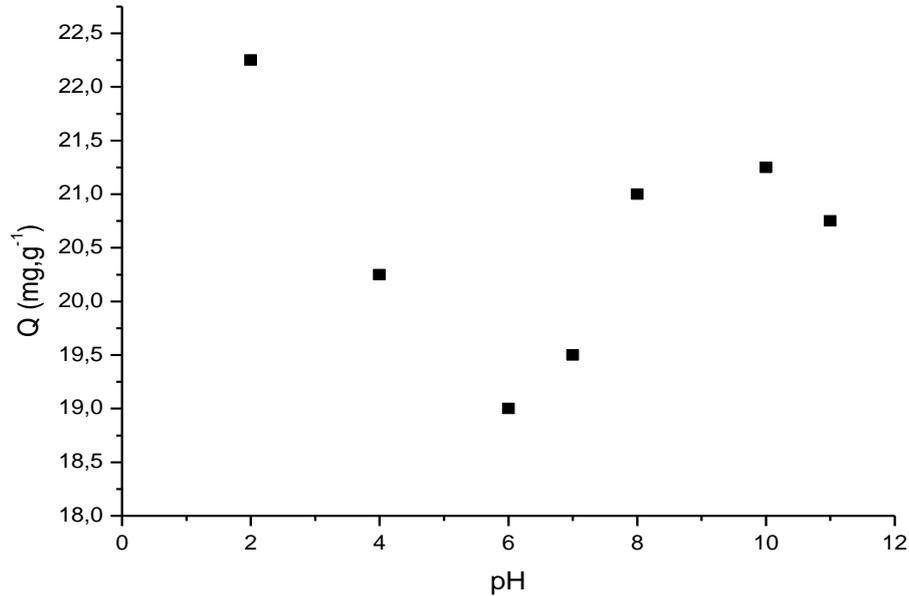


Figure IV.6 : Variation de la quantité adsorbée des nitrates à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

Les résultats présentés par la figure IV.6 montrent que le meilleur rendement d'élimination des nitrates par Mg-Cr-HDL est de l'ordre de 98 % à pH 2. La modification de la charge ionique de la surface du HDL est liée à la valeur du pH du milieu. Ainsi que, l'échange de ligand est fortement influencé par le pH du milieu de dilution à pH acide, ceci s'explique par la réduction de la charge négative à la surface du HDL résultant à l'excès en protons H^+ en solution. A cet effet, la diminution de la valeur du pH de la solution, implique une augmentation de la charge positive. Cette charge à la surface du HDL favorise l'adsorption des anions nitrates par une attraction électrostatique. D'autre part, la diminution du rendement à pH basique peut être attribuée à la présence d'un excès de charges négatives à la surface de HDL, qui ne favorisent pas la rétention des anions nitrates par la force d'attraction électrostatique.

IV.2.2.3.Effet de la concentration initial

La figure IV.7 présente les évolutions des quantités adsorbées de nitrate sur Mg-Cr-HDL en fonction de la concentration initiale de nitrate NO_3 .

L'examen de cette courbe montre que l'augmentation de la concentration initiale en nitrate engendre une augmentation de la quantité adsorbée de nitrate.

D'après les résultats obtenus nous remarquons que le rendement d'élimination de nitrate est optimale pour une concentration de 90 mg.l^{-1} .

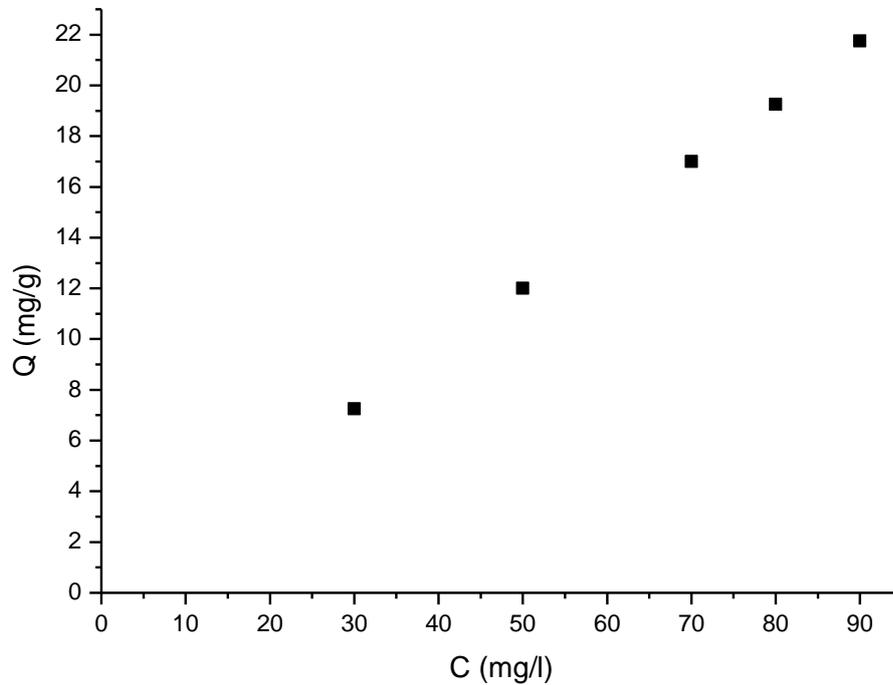


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de nitrate sur Mg-Cr-HDL en fonction de la concentration initiale de nitrate.

IV.3. Modélisation de cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL

La cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL a été modélisée par deux modèles, modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre.

IV.3.1. Modèle cinétique du pseudo- premier ordre

La figure IV.8 représente la modélisation des données expérimentales des cinétiques d'élimination des nitrates sur et Mg-Al-HDL à différents temps par l'emploi de modèle de premier ordre.

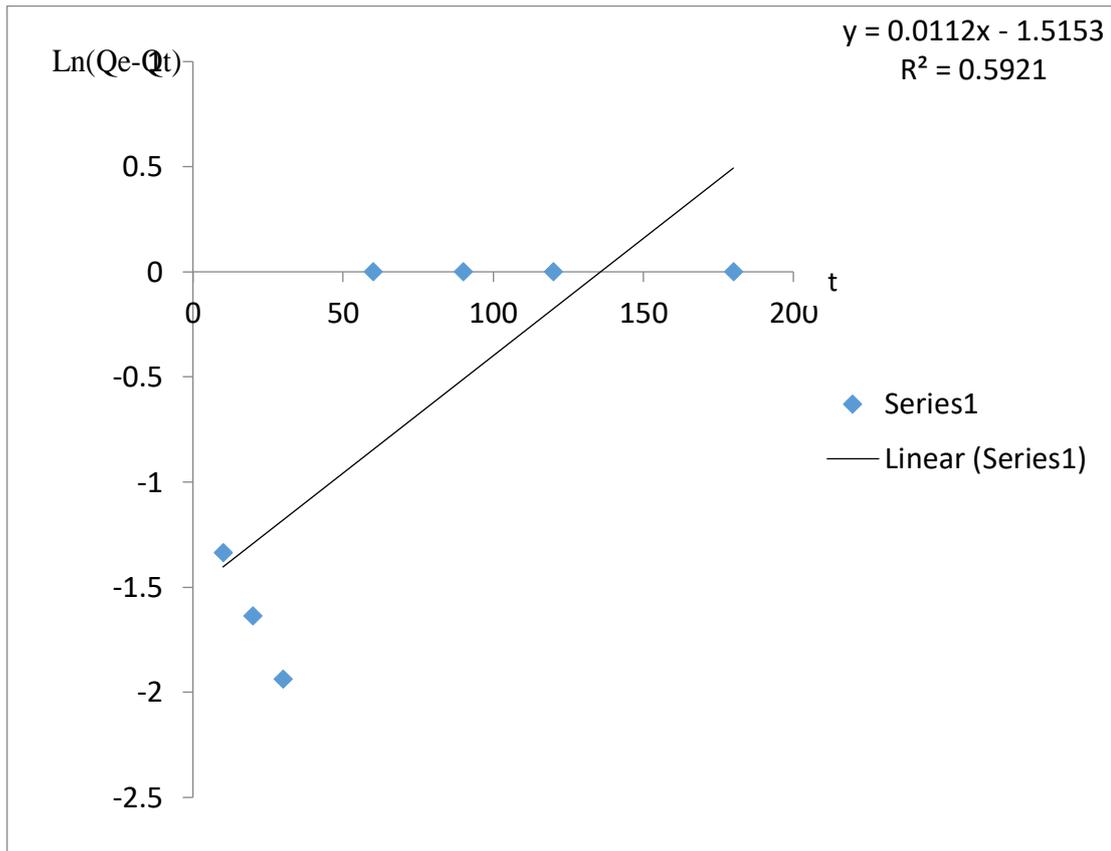


Figure IV.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL par le modèle pseudo- premier ordre.

IV.3.2. Modèle pseudo-deuxième ordre

Les résultats montrent que la loi cinétique d'ordre 2 peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée des nitrates dans l'adsorbant.

La constante de vitesse d'adsorption K_2 ainsi que la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre q_e sont déterminés graphiquement en portant t/q_t en fonction du temps.

La constante de vitesse d'adsorption des nitrates est déterminée graphiquement en portant t/q_t en fonction du temps, nous avons obtenu de profil linéaire dont la pente correspond à la capacité de fixation à l'équilibre (q_e) et l'ordonnée à l'origine à la vitesse initiale d'adsorption ($K_2q_e^2$).

La figure IV.9 représente la variation du t/q_t en fonction du temps t .

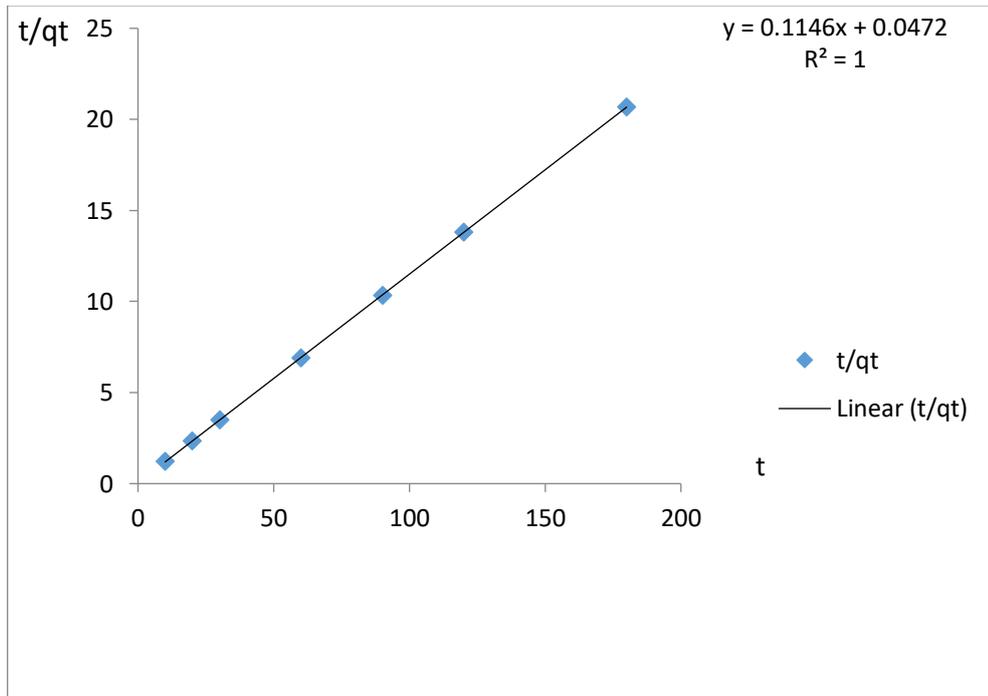


Figure IV.9: Modélisation de la cinétique d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr—HDL par le modèle pseudo-second ordre.

En résumé, le tableau IV.2 récapitule les paramètres des modèles pseudo premier ordre et du second ordre.

Tableau IV.2 : Paramètres des modèles pseudo-premier ordre et second ordre.

Modèle de pseudo-premier ordre			Modèle de pseudo-second ordre		
$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
Qe(mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Qe(mg.g ⁻¹)	K ₂ (min ⁻¹)	R ²
8.7	0.025	0,592	8,7	0,277	1

L'analyse des résultats affichés dans le tableau IV. montre que le modèle d'ordre 2 se révèle le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux et les coefficients de corrélation est jugé satisfaisant .

IV.4. Modélisation des isothermes d'adsorption

IV.4.1. Modèle de Langmuir

Les expérimentales en batch ont été analysées par les modèles de Langmuir (éq. 2) dans le cas des ions de NO₃ de la solution synthétique de KNO₃.

En traçant la courbe linéaire (Ce/qe)=f(Ce), nous obtenons le résultat représenté sur la figure IV.10 ci-dessous.

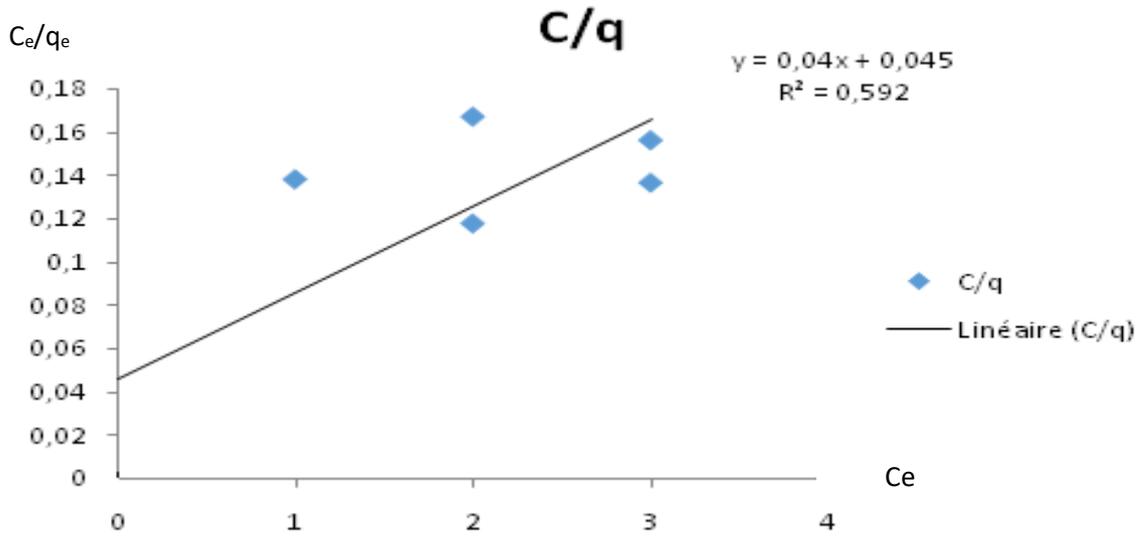


Figure IV.10 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL à $T=25^\circ\text{C}$ et $[\text{NO}_3]=90\text{mg/l}$.

IV.4.2. Modèle de Freundlich

Le tracé linéaire de $\ln(q_e)=f(\ln C_e)$ est représenté par la figure IV.11.

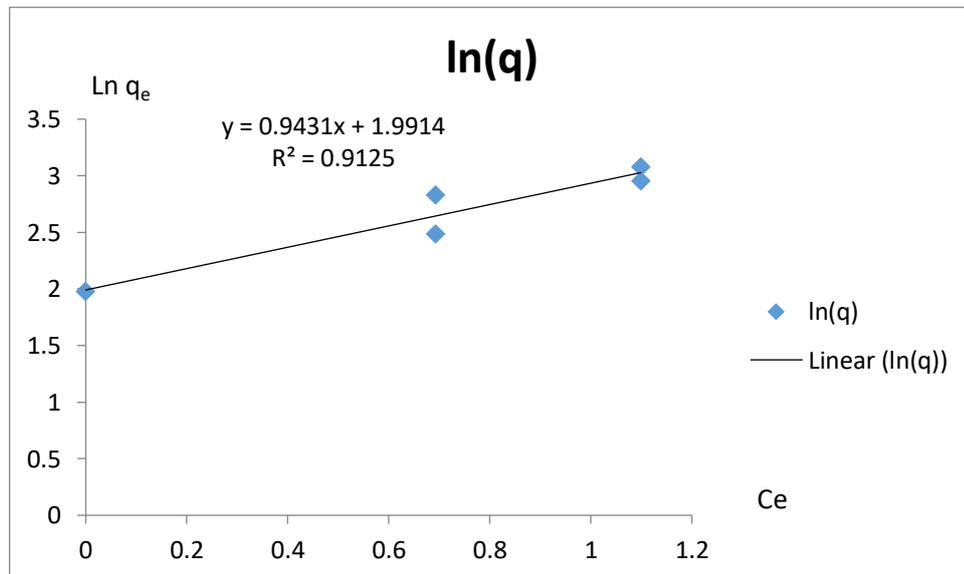


Figure IV.11 : Modélisation de l'isotherme d'adsorption des nitrates sur Mg-Cr-HDL à $T=25^\circ\text{C}$ et $[\text{NO}_3]=90\text{mg/l}$.

Le tableau IV.3 résume les résultats trouvés à partir de la modélisation des isothermes d'adsorption des nitrates selon les deux modèles .

Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de Langmuir et Freundlich

Langmuir		
Q_m (mg/g)	R²	K(L/g)
25	0.592	0.89
Freundlich		
K_f(L/mg)	R²	1/n
7.32	0.912	0.943

Vue les valeurs de R² (tableau IV.3) obtenues, la modélisation n'obéissait pas au modèle de Langmuir car la valeur de R² est faible. l'adsorption des nitrates suit bien l'isotherme de Freundlich avec K_f=7.32 L.mg⁻¹ qui exprime la capacité d'adsorption.

IV.5. Application au traitement des eaux d'irrigation de la commune de Ain Taya

IV.5.1. Caractéristiques physico-chimique de l'eau d'irrigation de la commune de Ain Taya

Dans le cadre de cette étude, l'échantillon nous a été remis par le service d'étude de l'Agence Nationale d'Hydraulique dont les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillons pris le 28/08/2017 sont représentées dans le tableau IV.

Tableau IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau d'irrigation de Ain Taya

Facteurs	Valeurs	Facteurs	Valeurs
Calcium Ca^{+2}	238 mg/l	Nitrate NO_3^-	84 mg/l
Magnésium Mg^{+2}	12mg/l	Conductivité (CE)	1921 μ s/cm
Sodium Na^+	198mg/l	TA	0°F
Potassium K^+	9mg/l	TAC	1 0°F
Chlorure Cl^-	232mg/l	TH	64°F
Sulfate SO_4^{-2}	383mg/l	Ammonium NH_4	0.002 mg/l
<i>pH</i>	8.2	MO	2.8mg/l
Bicarbonates HCO_3^-	122mg/l	Résidu sec	1084 mg/l
Carbonates CO_3^{-2}	0mg/l		

IV.5.2. Elimination des nitrates en eau d'irrigation de Ain Taya par Mg-Cr-HDL

Nous nous sommes intéressés à la dénitrification de l'eau d'irrigation de la commune de Ain Taya en appliquant les résultats obtenus de cette étude citée dans le tableau IV.5 .

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

Adsorbants	Paramètres
Mg-Cr-HDL	Masse de l'adsorbant = 0.4g Temps d'agitation = 1h pH du milieu = 2

Les résultats de l'élimination des nitrates par le Mg-Cr-HDL sont représentés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Résultats de rétention des nitrates dans l'eau d'irrigation d'ain Taya

Facteurs	Valeurs
Nitrate NO₃	13 mg/l
Calcium <i>Ca⁺²</i>	410 mg/l
Magnésium <i>Mg⁺²</i>	460 mg/l
Sodium <i>Na⁺</i>	89 mg/l
Potassium <i>K⁺</i>	9 mg/l
Chlorure	44.7 méq/l
<i>pH</i>	8.7
Conductivité	3080µs/cm
Bicarbonate	5.15 méq/l
Carbonate	15 mg/l
Sulfates	22.5 méq/l

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Burton, C., Jaouen, V. et Martinez, J. (2006). « Traitement des effluents d'élevage des petites et moyennes exploitations: Guide technique à l'usage des concepteurs », bureaux d'études et exploitants. Editions Quae.
- [2] Memotec. (2006). « Traitements tertiaires des eaux épurées, 35 ». GLS (Éditeur), revue N°35, Paris, France, 01 mars.
- [3] BOUAROUDJ.Évaluation de la qualité des eaux d'irrigation ; Université Mentouri Constantine ; 2012.
- [4] G. Couderc, "Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux "thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [5] F. Edeline, "L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eau" Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [6] Ouaddah Bouabdallah,"Adsorption des nitrates par un matériau phylliteux" these de doctorat,université d'oran,2014.
- [7] Neeves.Naib, —Etud drocédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expériencel, mémoire de magister Université M'hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [8] M.L. Zhou; G.Martin, S.Taha, F.Santanna, —Adsorption isotherm comparison and modeling in liquid phase onto activated carbonll, Wat, Res, Vol 32, N° 4 pp .1109-1118, 1998.
- [9] S.Henin, rapport du groupe de travail, « activité agricoles et qualité des eaux ».
- [10]La recherche 57, rue de seine, 75006 paris, n° 167 septembre 1985 (pollution par les nitrates).

- [11] Park, J. B., Craggs, R. J. et Sukias., J. P. S. (2006). « Removal of nitrate and phosphorus from hydroponic waste water using a hybrid dénitrification filter ». *Bioresource technology*, 100 (2006), 1401-1408.
- [12] Archna., Sharma, S. K. et Sobti, R. C. (2012). « Nitrate removal from ground water: A review ». *E-Journal of chemistry*, 9(4), 1667-1675.
- [13] Sabzali, A., M., G., Yazdanbakhsh, A. R., Khodadadi, A., Musavi, B. et Mirzaee, R. (2006). « Chemical dénitrification of nitrate from groundwater via sulfamic acid and zinc metal ». *Iranian journal of environmental health science and engineering*, 3 (3), 141-146.
- [14] Bilid, H. (1985). « The use of reverse-osmosis for removal of nitrate in drinking-water ». *Desalination*, 53(1-3), 225-230.
- [15] Abdou, D. « Elimination des ions nitrate en solution aqueuse par adsorption sur un organosilicate mésoporeux type SBA-15 », Mémoire pour l'obtention du grade de Maitre des Sciences, Université Laval, Québec, 2013.
- [16] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y. H., Jung, W., Lee, S. H., Kim, S. J., Lee, G., Suk, H., Kim, H. S., Min, B., Kim, S. H., Jeon, B. H. et Kang, J. W. (2008). "Removal of Nitrate from Water by Adsorption onto Zinc Chloride Treated Activated Carbon", *Separation Science and Technology*, Vol.43, p.886-907.
- [17] Hosni. K. et Srasra. E. (2008). "Nitrate Adsorption from Aqueous Solution by MII–Al–CO₃ Layered Double Hydroxide", *Inorganic Materials*, Vol. 44, No. 7, p. 742–749.
- [18] Socia-Viciano, M. M., Urena-Amate, M. D., Gonzalez-Pradas, E., Garcia-Cortes, M. J. et Lopez-Teruel, C. (2008). "Nitrate removal by calcined hydrotalcite-type compounds". *Clays and clay minerals*, 56(1), 2-9.
- [19] Mohammadi M, v MA, Sadeghzadeh F, Biparva P. Synthesis of mg/al layered double hydroxide (ldh) nanoplates for efficient removal of nitarate from aqueous solutions. *J.Fundam. Appl. Sci.*, 2016, 8(2S), 1058-1071.
- [20] Defontaine, G. (2004). « Synthèse et hydratation des Hydroxydes Lamellaires Doubles; Etude des Takovites » Thèse de Doctorat en Géoscience, Université de Lorraine, France.

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

- [31] Ookubo, A., Ooi. K. et Hayashi. H. (1992). "Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate". *Journal of Pharmaceutical Sciences* 81, p. 1139-1140.
- [32] Choy, J.-H., et al., *Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000. 39(22): p. 4041-4045.
- [33] Frost, R.L., K.H. Bakon, and S.J. Palmer, Raman spectroscopic study of synthetic reevesite and cobalt substituted reevesite $(\text{Ni,Co})_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010. 41(1): p. 78-83.
- [34] G. Couderc, "Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux "thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [35] J. Charpin, B.Rosneur (technique de l'ingénieur p 1045)
- [36] O.Bouras, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles :synthèse et caractérisation » thèse de doctorat, université de limoge 2003.
- [37] S.Gitipour,M.T,A.Bodorcsi,coll.and *Inter.Sci.*,196 (1997) 191-198, "The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated soil ".
- [38]C.H.Giles,T.H.Mac Ewan,S.N.Nakhwa,D.Smith , « Studies in adsorption system of classification of solution adsorption isotherms,and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids,*chem.soc.*,(1960)3973-3993.
- [39] P.C.Heimenz,in :principles of colloid and chemistry,Ed.,Marcel Dekker,New Yourk,(1986).
- [40] Weber. W. J. Jr, Voice. T.C., Jodellah. A. (1983), Adsorption of humic substances: the effects of heterogeneity and system characteristics. *Journal of American Water Works Association*, **75** (12), 612-619.
- [41]N.Said, Effet de la Structuration de l'Argile de Maghnia Modifiée sur la Réaction de Dégradation du Phénol, mémoire de magister, USTO, 2013
- [42]S.Miyata,USpatient,s (1985)514.
- [43] Eberhart J.P (1989). « Analyse structurale et chimique des matériaux »

[44] Galen.W Ewwing (1985) « instrumental methods of chemical analysis » edition Megraw-Hill New York.

[45] O.Belarbi Mémoire de Magister, département de chimie univ- de Mostaganem.

[46] L.Abdellali : « Etude structurale et texturale d'incorporation du cuivre dans une matrice HDL.

[47] A.Bouda, « Etude de l'élimination des acides humiques sur l'hydroxyde double lamillaire », mémoire master 2, BLIDA (2013).

ANNEXE A

PROTOCOLE DE DOSAGE DES NITRATES

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 1N*

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 H_2NSO_3

200ml d'acide chlorhydrique concentrée

Eau distillée Q.S.P 1000ml

Conserver en flacon brun

- SOLUTION &-NAPHTHYLAMINE

6g de &-Naphthylamine

40ml d'acide chlorhydrique concentrée

Eau distillée Q.S.P 1000ml

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

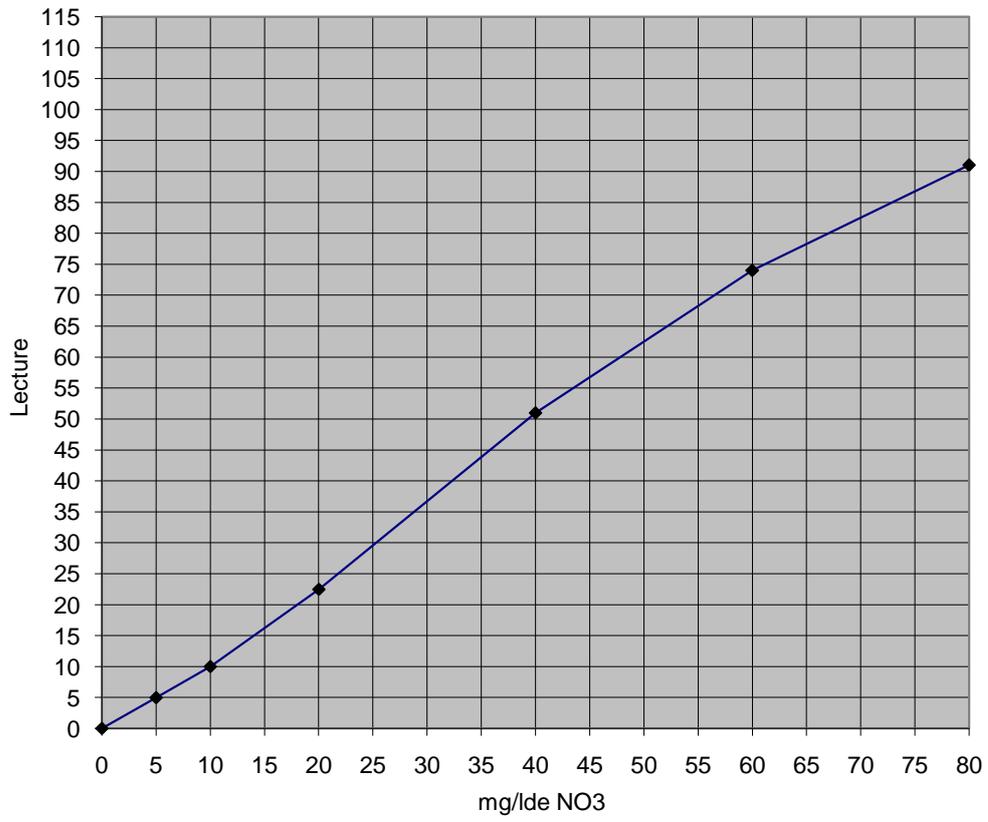
- Mélange colorant = 40ml

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.

Courbe d'étalonnage des Nitrates



ANNEX B
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Tableau 1 : Effets Evolution du rendement d'élimination de NO_3^- par adsorption sur Mg-Cr-HDL en fonction du temps d'agitation en eau de synthèse

Temps (min)	10	20	30	60	90	120	180
Absorbance	0.185	0.175	0.148	0.114	0.114	0.114	0.114
[NO3](mg.L ⁻¹)	7	5	4	3	3	3	3
Rendement (%)	92.22	94.44	95.55	96.67	96.67	96.67	96.67
Q(mg.g ⁻¹)	8.3	8.5	8.6	8.7	8.7	8.7	8.7

Tableau 2 : Effets Evolution du rendement d'élimination de NO_3^- par adsorption sur Mg-Cr-HDL en fonction des masses d'adsorbants en eau de synthèse

Masse (g)	0.02	0.08	0.4	0.8	1	2	3
Absorbance	1.514	0.874	0.047	0.086	0.165	0.318	0.428
[NO3] (mg.L ⁻¹)	74	46	6	9	13	18	24
Rendement (%)	17.78	48.89	93.33	90	85.56	80	73.33

Tableau 3 : Effet du pH sur le rendement d'adsorption de NO_3^- sur Mg-Cr-HDL

PH	2	4	6	7	8	10	11
Absorbance	0.04	0.07	0.183	0.136	0.049	0.04	0.059
[NO ₃] (mg.L ⁻¹)	1	9	14	12	6	5	7
Q (mg.g ⁻¹)	22.25	20.25	19	19.5	21	21.25	20.75

Tableau 4 : Effet de la concentration sur le rendement d'élimination de NO_3^- par adsorption sur Mg-Cr-HDL

Concentration (mg/l)	30	50	70	80	90
Absorbance	0.024	0.032	0.029	0.051	0.057
[NO ₃] (mg.L ⁻¹)	1	2	2	3	3
Q(mg.g ⁻¹)	7.25	12	17	19.25	21.75

ANNEX C

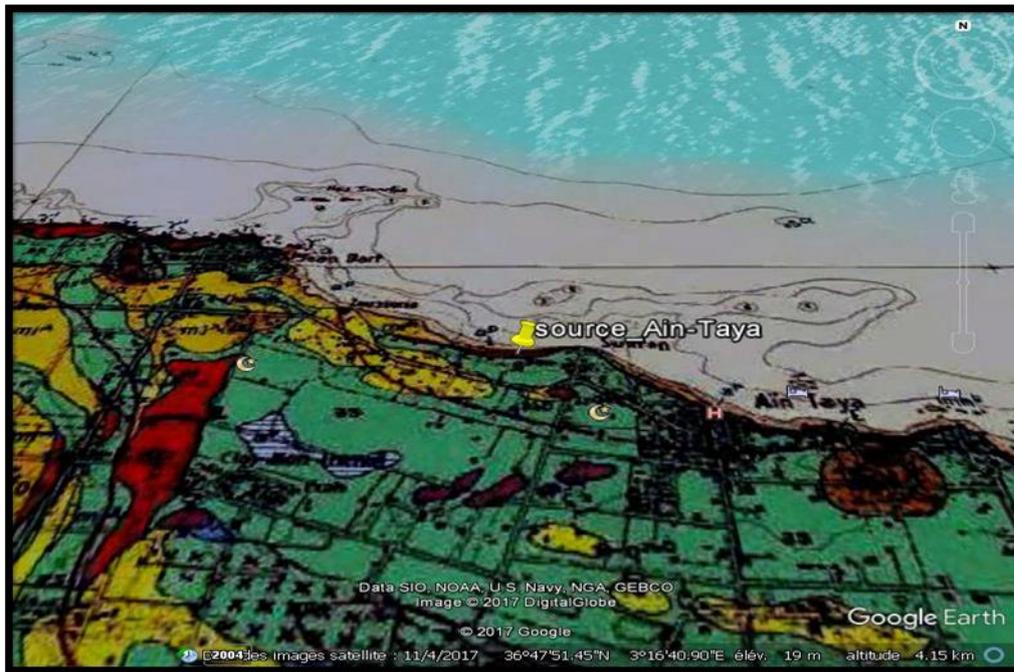


Figure III.6 :Prélèvement d'échantillon d'eau de source au niveau de la commune d'Ain Taya.



Figure III.7: Matériaux de prélèvement d'échantillon de l'eau de la source d'Ain Taya.

LISTE DES ABREVIATIONS

ANRH	Agence nationale des ressources hydrauliques
C_0	Concentration initiale de la solution en adsorbat (mg/L)
C_e	Concentration résiduelle à l'équilibre de nitrates (mg/L)
C_t	Concentration résiduelle à l'instant t de nitrates (mg/L)
K_2	Constante de vitesse ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
K_d	Constante de distribution
m	Masse de l'adsorbant (g)
N	Azote
n et K_f	Constantes de Freundlich
NH_4^+	Ammonium
NO_3^-	Ion nitrate
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
Q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
Q_t	Capacité d'adsorption à un instant t (mg/g)
Q_m	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)
R	Rendement d'élimination (%)
R^2	Coefficient de corrélation
T	Température (°C)
t	Temps (min)
λ_{max}	Longueur d'onde d'absorption maximale (nm)
MO	Matière organique

